



(19)

(11) Publication number: 2001007204 A

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 11214110

(51) Intl. Cl.: H01L 21/768 H01L 21/28 H01L 21/3205

(22) Application date: 24.06.99

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 12.01.01(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: NEC CORP

(72) Inventor: TAGAMI MASAYOSHI
HAYASHI YOSHIHIRO

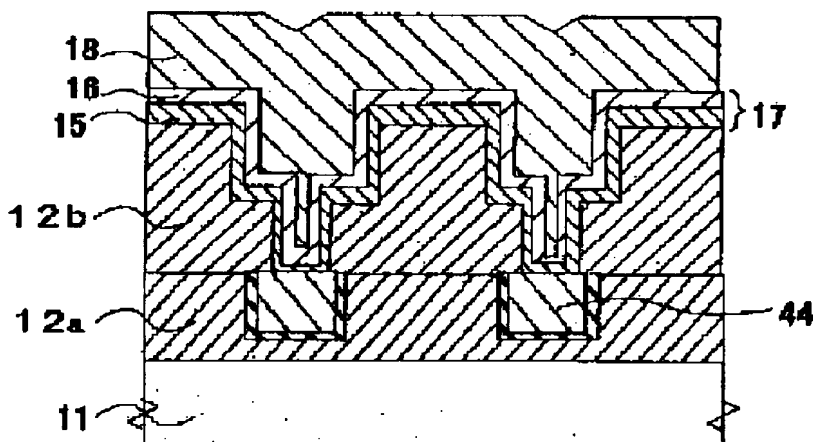
(74) Representative:

(54) STRUCTURE OF
MULTILAYER WIRING AND
MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a diffusion barrier film, having both diffusion barrier property and adhesion to copper by forming a laminated structure consisting of a crystalline nitrogen-containing metallic film and an amorphous metallic nitride film as a diffusion barrier film, for preventing copper diffusion and making metallic atomic species constituting a diffusion barrier layer the same.

SOLUTION: A semiconductor substrate 11 is exposed to hydrogen-containing argon plasma and a copper oxide film formed in a surface of a foundation copper wiring 44 is removed through reduction. The semiconductor substrate 11 is carried in vacuum and sputter film formation from a high melting point metal target is carried out by using nitrogen-containing gas. In the process, an amorphous metallic nitride film 15 is formed by power adjustment of plasma generation power source, while holding nitrogen concentration in plasma gas constant, and thereafter a crystalline nitride-containing metallic film 16 is formed on the amorphous metal nitride film 15. Thereby, a diffusion barrier film 17, having both diffusion barrier property and adhesion to copper, can be formed continuously with the same chamber.



COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-7204
(P2001-7204A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 L 21/768		H 0 1 L 21/90	A 4 M 1 0 4
21/28	3 0 1	21/28	3 0 1 R 5 F 0 3 3
21/3205		21/88	R
			M

審査請求 有 請求項の数27 書面 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-214110

(22) 出願日 平成11年6月24日 (1999.6.24)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 田上 政由

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 林 喜宏

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74) 代理人 100096105

弁理士 天野 広

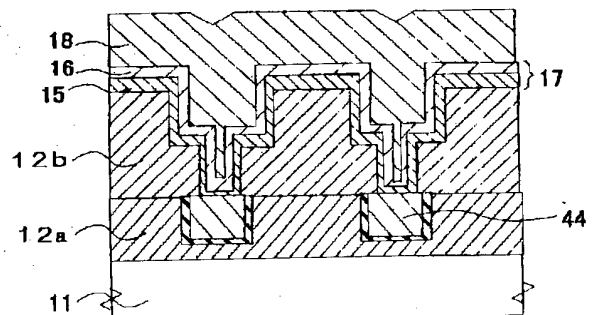
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層配線の構造及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 銅の拡散を防止するためのバリア膜は、バリア性と共に銅との密着性も要求されるが、これまでの金属及び金属窒化膜バリア膜ではバリア性と密着性を両立したものを得ることは難しかった。

【解決手段】 バリア性に優れた非晶質金属窒化膜15と密着性に優れた結晶性金属膜16とを積層構造とすることにより、密着性とバリア性を両立した積層バリア膜17が得られる。例えば、半導体基板11上の絶縁膜12bに形成された配線溝または孔に埋め込み積層バリア膜17を成膜し、拡散バリア膜17上に銅膜18を形成することにより、良好な密着性と拡散がない銅配線を得ることが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に形成された銅配線からの銅拡散を防止する拡散バリア膜において、前記拡散バリア膜は、結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造を有し、前記拡散バリア膜を構成する金属原子種は同一であることを特徴とする拡散バリア膜

【請求項2】 前記非晶質金属窒化膜の膜厚は80乃至150オングストロームであることを特徴とする請求項1に記載の拡散バリア膜

【請求項3】 前記結晶質窒素含有金属膜の膜厚は60乃至300オングストロームであることを特徴とする請求項1又は2に記載の拡散バリア膜

【請求項4】 半導体基板上に形成された銅配線からの銅拡散を防止する拡散バリア膜を有する多層配線の構造において、前記拡散バリア膜は、結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造を有し、前記拡散バリア膜を構成する金属原子種は同一であることを特徴とする多層配線の構造

【請求項5】 前記拡散バリア膜は、下地配線層上の絶縁膜に形成された配線溝及び孔の表面を覆うように形成されていることを特徴とする請求項4に記載の多層配線の構造

【請求項6】 前記窒素含有金属膜上に銅膜が形成されていることを特徴とする請求項4又は5に記載の多層配線の構造

【請求項7】 前記非晶質金属窒化膜の膜厚は80乃至150オングストロームであることを特徴とする請求項4乃至6の何れか一項に記載の拡散バリア膜

【請求項8】 前記結晶質窒素含有金属膜の膜厚は60乃至300オングストロームであることを特徴とする請求項4乃至7の何れか一項に記載の拡散バリア膜

【請求項9】 スパッタ法による拡散バリア膜の製造方法において、窒素含有カスを用い、プラズマを発生させる電源のパワーのみを変化させ、スパッタターゲットの金属原子種を成分とする結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造の拡散バリア膜を連続的に形成することを特徴とする拡散バリア膜の製造方法

【請求項10】 回転磁場とRFパワーとを利用するRFドマクネトロンスパッタ方式による拡散バリア膜の製造方法であって、窒素含有カスを用い、前記RFパワーを変化させ、スパッタターゲットの金属原子種を成分とする結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造の拡散バリア膜を連続的に形成することを特徴とする拡散バリア膜の製造方法

【請求項11】 前記窒素含有カスの圧力は5Pa以上であることを特徴とする請求項9又は10に記載の拡散

バリア膜の製造方法

【請求項12】 前記窒素含有ガスの窒素ガス濃度が10%以下であることを特徴とする請求項9乃至11の何れか一項に記載の拡散バリア膜の製造方法

【請求項13】 前記スパッタターゲットの金属原子種がタンタル、タンクステン、チタン、モリブデン、ニオブあるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項9乃至12の何れか一項に記載の拡散バリア膜の製造方法

10 【請求項14】 RFドマクネトロンスパッタ方式による拡散バリア膜の製造方法であって、プラズマガス中の窒素濃度を一定値に維持した状態において、プラズマ発生電源を第一の値のパワーに設定し、第一の膜を成膜する過程と、所望の膜厚が得られた瞬間に前記プラズマ発生電源を前記第一の値よりも大きい第二の値のパワーに設定し、前記第一の膜上に第二の膜を成膜する過程と、を備えることを特徴とする拡散バリア膜の製造方法

20 【請求項15】 前記第一の膜は非晶質の金属窒化膜であり、前記第二の膜は結晶質の窒素含有金属膜であることを特徴とする請求項11に記載の拡散バリア膜の製造方法

【請求項16】 前記プラズマガス中の窒素ガスの圧力は5Pa以上であることを特徴とする請求項14に記載の拡散バリア膜の製造方法

【請求項17】 前記窒素ガスの濃度が10%以下であることを特徴とする請求項14乃至16の何れか一項に記載の拡散バリア膜の製造方法

【請求項18】 スパッタターゲットの金属原子種がタンタル、タンクステン、チタン、モリブデン、ニオブあるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項14乃至17の何れか一項に記載の拡散バリア膜の製造方法

【請求項19】 前記非晶質金属窒化膜の膜厚は80乃至150オングストロームであることを特徴とする請求項9乃至18の何れか一項に記載の拡散バリア膜の製造方法

【請求項20】 前記結晶質窒素含有金属膜の膜厚は60乃至300オングストロームであることを特徴とする請求項9乃至19の何れか一項に記載の拡散バリア膜の製造方法

【請求項21】 半導体基板上の絶縁膜に形成された配線溝あるいは孔に対して水素含有アルコンのプラズマを照射処理する工程と、大気に曝すことなく、前記配線溝あるいは孔の表面層を覆うように、結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造の拡散バリア膜を形成する工程と、大気に曝すことなく、前記拡散バリア膜上に銅薄膜を成長する工程と、

を備える銅配線膜の製造方法

【請求項22】 前記拡散バリア膜はスパッタ法により形成されるものであることを特徴とする請求項21に記載の銅配線膜の製造方法

【請求項23】 前記銅薄膜は真空成膜法により形成されるものであることを特徴とする請求項21に記載の銅配線膜の製造方法

【請求項24】 前記真空成膜法は有機金属錯体の熱不均化反応を用いる熱化学気相堆積法(熱CVD法)であることを特徴とする請求項23に記載の銅配線膜の製造方法

【請求項25】 前記真空成膜法は銅ターゲットを用いたスパッタ法であることを特徴とする請求項23に記載の銅配線膜の製造方法

【請求項26】 前記非晶質金属窒化膜の膜厚は80乃至150オングストロームであることを特徴とする請求項21乃至25の何れか一項に記載の銅配線膜の製造方法

【請求項27】 前記結晶質窒素含有金属膜の膜厚は60乃至300オングストロームであることを特徴とする請求項21乃至26の何れか一項に記載の銅配線膜の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、配線材料として銅(Cu)を用いた半導体集積回路の構造及びその製造方法に関するものであり、特に、銅配線膜からの銅の拡散を防止する拡散バリア膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置の微細化の進展に伴い、配線遅延がシリコンLSIデバイスの性能に及ぼす影響が増大し、従来のアルミニウム配線材を銅に置きかえることが必要となってきた。銅の比抵抗はアルミニウムの比抵抗の70%程度であるが、銅は、アルミニウムと異なり、その表面層に酸化膜不動態を形成しないため、腐食しやすい。

【0003】 また、銅は珪素(シリコン:Si)及び二酸化珪素(二酸化シリコン:SiO₂)中を非常に大きい速度で拡散するため、シリコン基板に形成されるMOSFET中に浸入すると、キャリアライフタイムの劣化を引き起こす。

【0004】 このため、銅配線を用いた半導体装置においては、銅の配線層間絶縁膜への銅拡散を防止するための拡散防止膜(拡散バリア膜)を設けることが必要となる。さらに、拡散バリア膜は、配線信頼性を保持するために、層間絶縁膜及び銅との密着性が高くなってはならない。

【0005】 このため、これまでに、半導体集積回路における銅配線膜からの銅の拡散を防止するためのバリアメタル層の構造及びその製造方法について、多くの提案

がなされている。

【0006】 例えば、「Semiconductor World」(1998年2月発行、筆者栗屋信義)の91-94頁(以下、「従来例1」と呼ぶ)、「Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications in 1997」(1998年発行、筆者 キー・ウオン・クワン(Kee-Won Kwon))の712頁17行-713頁10行及び図3-5(以下、「従来例2」と呼ぶ)、「Journal Electrochemical Society」(1998年7月発行、筆者 エム・ティ・ワン(M. T. Wang))の2538-2545頁(以下、「従来例3」と呼ぶ)、「1998 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers」(1998年発行、筆者 デニー・デニング(D. Denning)他)の22-23頁(以下、「従来例4」と呼ぶ)にバリアメタル層についての考察がなされている。

【0007】 また、特開平8-139092号公報、特開平8-274098号公報、特開平9-64044号公報、特開平10-256256号公報及び特願平10-330938号には、銅拡散を防止するためのバリアメタル層の構造及びその製造方法が提案されている。

【0008】 一般に、銅はトライエッチングを行うことが困難であることから、化学機械研磨法(CMP:Chemical Mechanical Polishing)を利用して銅配線を形成する。

【0009】 具体的には、下地銅配線上に絶縁膜を形成し、この絶縁膜に配線溝と、下地配線層に至る孔とを形成する。次に、配線溝と孔の表面層に薄い拡散バリア膜を形成する。この際、配線溝と孔の表面層が完全に拡散バリア膜で覆われているようにする。未覆領域からの銅の拡散を防止するためである。その後、電解メッキ法、CVD法あるいはスパッタ法によって、拡散バリア膜で覆われた配線溝と孔とを埋め込みながら銅膜を成長し、CMP法によって、絶縁膜表面に形成された銅膜と拡散バリア膜とを選択的に除去する。

【0010】 このように、拡散バリア膜には、先に述べた銅の拡散防止性と銅に対する密着性に加えて、高い被覆性が要求される。

【0011】 このような銅配線に対する拡散バリア膜の材質としては、従来例1に記載されているように、高融点金属(タングステン(W)、タンタル(Ta)など)やその窒化物(窒化タングステン(WN)、チタン(Ti)、窒化チタン(TiN)、窒化タンタル(TaN)など)が検討されている。

【0012】 例えば、従来例2に記載されているように、Taバリア膜はその上にスパッタ法により形成され

る銅膜との密着性が良く、銅膜の結晶性を改善することができる。しかしながら、銅はTaN膜中へも拡散するため、銅膜の下に形成されるTaNバリア膜は50nm以上の膜厚を有することが必要となる。

【0013】しかしながら、従来例4には、TaN膜上にCVD法により銅膜を成膜した場合、銅とTaNとの界面にフッ素(F)が偏析し、密着性が劣化することが報告されている。

【0014】また、従来例3に記載されているように、(200)及び(111)方向に配向した結晶質TaNバリア膜は、結晶質TaNバリア膜と比較して、銅拡散阻止の機能に富むことが報告されている。

【0015】また、銅の拡散防止機能と銅に対する密着性を改善する方策として、金属膜と金属窒化膜とを積層する試みもなされている。

【0016】例えば、上記の特願平10-330938号には、チタンを金属膜として用いた、スパッタ法による積層バリア膜の製造方法が記載されている。図3に示すように、この製造方法においては、まず、Arガスのみをスパッタチャンバー内に導入し、チタン膜1を成膜する。その後、窒素ガスを導入することにより、チタンと窒素の反応を補助的に利用しながら、チタン膜1上に窒化チタン薄膜2を形成する。このようにして、チタン膜1と窒化チタン薄膜2とからなる積層バリア構造3が形成される。この製造方法においては、スパッタ前処理として下地配線膜表面の金属酸化膜を除去するため、アルゴンプラズマ処理が行われる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】 以上のような従来の銅の拡散バリア膜は、以下に述べるような技術的課題を有するものであった。

【0018】第1の技術的課題は、銅に対する拡散防止性能と銅との密着性を兼ね備えた拡散バリア膜を作ることが難しいことである。

【0019】図3に示すように、半導体基板4上に結晶化した柱状構造の金属膜5を成膜した場合を想定する。この金属膜5においては、一個の結晶の集まりであるグレイン6と、グレイン6の界面となる粒界7とが金属膜5の表面から底部に至るまで存在するため、この粒界7が銅の拡散する経路8となる。このため、金属膜5の銅拡散のバリア性は低いものとなる。

【0020】また、図3に示すように、ウルクステン(W)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)などの比抵抗が小さい金属を用いて、半導体基板4上に金属膜5aを形成すると、金属膜5aは多結晶構造となる。このため、この金属膜5aは、図3に示した金属膜5と同様の柱状構造となってしまう、銅拡散に対するバリア性が低いものとなる。

【0021】ただし、通常のTaN膜のスパッタにおいて得られるような β -TaN(002)膜などの結晶化した

金属膜上にスパッタ法により銅を成膜した場合には、銅の拡散防止性は劣るものの密着性に優れ、結晶配向性に富んだ銅膜を形成することができることから、銅配線の信頼性は向上する。

【0022】一方、図3に示すような半導体基板4上に成膜された非晶質(アモルファス)のTaNのような微粒子9からなる金属膜5aにおいては、比抵抗も約 $200 \sim 250 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と低く、図3に示したような結晶化した金属膜5と異なり、銅の拡散経路8も存在しないため、銅拡散に対するバリア性は非常に高いものとなる。

【0023】しかしながら、金属膜5aの表面はアモルファス状で結晶格子が均等に配列されていないため、この非晶質(アモルファス)状膜上にCVD法又はスパッタ法により銅を成膜すると、銅の結晶性と銅に対する密着性が劣化する。

【0024】このように、結晶質の金属膜あるいは非晶質の金属窒化膜のみからなる単層構造膜においては、銅の拡散防止性と密着性に富んだ拡散バリア膜を得ることは困難である。第2の技術的課題は、単層構造の拡散バリア膜の欠点を回避することを目的として、拡散バリア膜を多層構造膜とする際に発生するものである。

【0025】例えば、銅との密着性が高い結晶質の金属膜とTaNのような拡散バリア性の高い非晶質の金属窒化膜との積層構造として拡散バリア膜を形成すると、銅の拡散防止性と密着性に富んだ拡散バリア膜を得ることができる。

【0026】しかしながら、従来は、結晶質の金属膜と非晶質の金属窒化膜とを連続的にスパッタ成膜することが不可能であったため、結晶質の金属膜と非晶質の金属窒化膜とをそれぞれ別個に、すなわち、2回に分けて成膜を行うか、あるいは、異なる2つ以上のスパッタ成膜チャンバーを用いる必要があった。

【0027】例えば、上記の特願平10-330938号においては、スパッタ成膜チャンバーにArガスを導入してチタン膜を成膜した後、窒素ガスを導入して窒化チタンを成膜している。しかしながら、この方法によれば、チタン膜を成膜してから窒化チタンの成膜を行うまでの間においては、導入ガスの混合比を変化させることによりチャンバー内のArと窒素の分圧が安定するまで、窒化チタンの成膜を行うことはできないため、生産性が時間的に非効率なものとならざるを得ない。

【0028】第3の技術的課題は、スパッタ膜の被覆性に関するものである。

【0029】一般に、金属膜及びその金属窒化膜をスパッタ成膜する場合、回転磁場と直流ハイアス印加によって発生するArプラズマで金属ターゲットを叩き、対極に設置されている基板に金属膜あるいはその窒化膜を成長させる。

【0030】この場合、スパッタ圧力は1Pa以下の低

圧力である。A r プラズマで叩かれた金属粒子は基板表面に対してランダムに照射されるため、例えば、基板表面に深い配線溝や孔が存在した場合、これらの開口部を完全に覆うように金属膜を成長することは困難であった。また、スパッタ圧力が低いため、A r プラズマ密度が低く、基板表面に被着した金属膜をA r プラズマ粒子で叩くという再スパッタ効果を期待することはできない。

【0031】被覆性を向上させるためにスパッタターゲットと基板との間に多数の孔を形成した金属板を設置して、この孔を通過させることにより、スパッタ金属粒子の方向性を揃えるコリムートスパッタ法が提案されている。このコリムートスパッタ法によれば、基板表面に形成された開口部の底面に金属膜を成長することは可能であるが、開口部の側面に金属膜を付着させることは困難であった。

【0032】第4の技術的課題は、銅膜との間で良好な密着性を有する結晶性の金属膜は大気中と容易に反応して表面反応層を形成する点である。このような表面反応層は銅膜との密着性を著しく劣化させてしまう。

【0033】第5の技術的課題は、銅酸化膜の再付着の問題である。拡散バリア膜のスパッタ成長前に下地配線金属膜表面の酸化膜を除去するため、A r プラズマ処理が行われる。下地配線が銅の場合、銅酸化膜がA r スパッタにより飛散し、絶縁膜に形成された孔の表面に銅酸化膜が再付着してしまうという問題があった。

【0034】第6の技術的課題は、CVD法により、Ta膜及び非晶質のTa₂N膜上に銅膜を成膜した場合、銅と拡散バリア層との間の密着性が悪くなる点である。

【0035】本発明は、以上のような従来技術における問題点を鑑みてなされたものであり、銅配線を用いた半導体装置において、銅の半導体装置中への拡散を防止する拡散バリア性能と、銅及び配線層間膜の間の密着性能とを兼ね備えた拡散バリア膜、そのような拡散バリア膜を有する多層配線構造、及び、そのような拡散バリア膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0036】さらには、本発明は、上記のような拡散バリア膜上に銅を埋め込んだ銅多層配線の製造方法を提供することを目的とする。

【0037】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明の請求項1は、半導体基板上に形成された銅配線からの銅拡散を防止する拡散バリア膜において、拡散バリア膜は、結晶性の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造を有し、拡散バリア膜を構成する金属原子種は同一であることを特徴とする拡散バリア膜を提供する。

【0038】また、請求項4は、半導体基板上に形成された銅配線からの銅拡散を防止する拡散バリア膜を有する多層配線の構造において、拡散バリア膜は、結晶性の

窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造を有し、拡散バリア膜を構成する金属原子種は同一であることを特徴とする多層配線の構造を提供する。

【0039】この多層配線の構造においては、請求項5に記載されているように、拡散バリア膜は、下地配線層上の絶縁膜に形成された配線溝及び孔の表面を覆うように形成されていることが好ましい。

【0040】また、請求項6に記載されているように、窒素含有金属膜上には銅膜を形成することができ、

10 【0041】請求項9は、スパッタ法による拡散バリア膜の製造方法において、窒素含有ガスを用い、プラズマを発生させる電源のパワーのみを変化させ、スパッタターゲットの金属原子種を成分とする結晶性の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造の拡散バリア膜を連続的に形成することを特徴とする拡散バリア膜の製造方法を提供する。

20 【0042】また、請求項10は、回転磁場とRFパワーとを利用するRFマグネトロンスパッタ方式による拡散バリア膜の製造方法であって、窒素含有ガスを用い、RFパワーを変化させ、スパッタターゲットの金属原子種を成分とする結晶性の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造の拡散バリア膜を連続的に形成することを特徴とする拡散バリア膜の製造方法を提供する。

【0043】請求項11に記載されているように、窒素含有ガスの圧力は5Pa以上であることが好ましい。

【0044】また、請求項12に記載されているように、窒素含有ガスの窒素ガス濃度は10%以下であることが好ましい。

30 【0045】請求項13に記載されているように、スパッタターゲットの金属原子種としては、タンタル、タングステン、チタン、モリブデン、ニオブあるいはこれらの混合物から選択することができ、

【0046】請求項14は、RFマグネトロンスパッタ方式による拡散バリア膜の製造方法であって、プラズマ中の窒素濃度を一定値に維持した状態において、プラズマ発生電源を第一の値のパワーに設定し、第一の膜を成膜する過程と、所望の膜厚が得られた瞬間にプラズマ発生電源を第一の値よりも大きい第二の値のパワーに設定し、第一の膜上に第二の膜を成膜する過程と、を備えることを特徴とする拡散バリア膜の製造方法を提供する。

【0047】この拡散バリア膜の製造方法においては、請求項15に記載されているように、第一の膜としては、例えば、非晶質の金属窒化膜を、第二の膜としては、例えば、結晶性の窒素含有金属膜を選択することができる。

【0048】請求項21は、半導体基板上の絶縁膜に形成された配線溝あるいは孔に対して水素含有アルコンの

配線溝あるいは孔の表面層を覆うように、結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜からなる積層構造の拡散バリア膜を形成する工程と、大気に曝することなく、拡散バリア膜上に銅薄膜を成長する工程と、を備える銅配線膜の製造方法を提供する。

【0049】拡散バリア膜は、請求項22に記載されているように、例えば、スパッタ法により形成することができる。

【0050】また、銅薄膜は、請求項23に記載されているように、例えば、真空成膜法により形成することができる。

【0051】真空成膜法としては、請求項24に記載されているように、例えば、有機金属錯体の熱不均化反応を用いる熱化学気相堆積法（熱CVD法）を用いることができる。あるいは、請求項25に記載されているように、銅ターゲットを用いたスパッタ法を用いることができる。

【0052】請求項2、7、19、26に記載されているように、非晶質金属窒化膜の膜厚は80乃至150オングストロームであることが好ましい。

【0053】請求項3、8、20、27に記載されているように、結晶質窒素含有金属膜の膜厚は60乃至300オングストロームであることが好ましい。

【0054】

【作用】本発明に係る拡散バリア膜によれば、銅膜と直接的に接する膜は結晶質の窒素含有金属膜であるため、密着性と銅膜の高い結晶性を確保することができる。

【0055】また、金属結晶中に窒素を含有させたことにより、純粋な金属結晶膜と比較して、銅の拡散を抑制させることができる。

【0056】さらには、本発明に係る拡散バリア膜によれば、結晶質の窒素含有金属膜の下に非晶質の金属窒化膜が存在するため、銅の拡散を防止することができる。とともに、下地絶縁膜（ここでは、シリコン酸化膜）との密着性をも確保することができる。すなわち、本発明に係る拡散バリア膜上に銅配線膜を形成することにより、銅配線膜の高結晶性と密着性を確保することができる。と同時に、銅拡散を防止することができるという効果を発揮する。

【0057】また、本発明に係る拡散バリア膜の製造方法によれば、窒素含有ガスを用いるスパッタ法におけるプラズマ発生電源パワーのみを変化させることによって、スパッタターゲットの金属原子種を成分とする結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造を連続的に形成することが可能になる。

【0058】具体的には、プラズマガス中の窒素濃度を一定に保った状態で、まず、プラズマ発生電源を低パワーとして成膜を行うと、ターゲット金属と窒素との十分な反応により、非晶質の金属窒化膜が成長する。その後、プラズマ発生電源を高パワーに変化させ、窒素と

ターゲット金属との間の十分な反応時間を与えることなく膜成長させることにより、結晶質の窒素含有金属膜が得られる。その結果、同一チャンバー内において、結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造の拡散バリア膜を連続的に効率的に成膜することができるといった効果を発揮する。

【0059】また、本発明に係る拡散バリア膜の製造方法によれば、回転磁場とRFパワーとを導入したRFマクニトロンスパッタ方式を採用し、窒素含有ガスの圧力から1Pa以上であるようなスパッタを実現することを可能にしているため、スパッタガスの主成分であるArプラズマ密度を向上させて基板開口部の全面に渡る被覆性を確保できるという効果を得ることができる。

【0060】また、本発明による拡散バリア膜の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に形成された配線溝あるいは孔に対して水素含有アルコンのプラズマを照射処理する工程を含む。この工程により、下地銅配線層の表面に形成されていた銅酸化膜を還元して金属銅に戻すことができ、ひいては、絶縁膜に形成された孔の表面への銅酸化膜の再スパッタ被着を大幅に減らすことができる。

【0061】さらに、その後、大気に曝することなく、配線溝あるいは孔の表面層を覆うように結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造の拡散バリア膜を形成する工程と真空成膜法により銅薄膜を成長する工程とにより、金属酸化膜層を界面に介在させずに、拡散バリア膜（銅配線膜からなる構造）を得ることができるという効果を発揮する。

【0062】

【発明の実施の形態】次に、図1乃至図4を参照して、本発明の第一の実施の形態に係る拡散バリア膜の製造方法を説明する。

【0063】図1に示すように、半導体基板11上には、第一の絶縁膜12aが形成され、この第一の絶縁膜12aには銅配線14が形成されている。第一の絶縁膜12a上には、第二の絶縁膜12bが形成されており、この第二の絶縁膜12bの表面には配線溝13が形成され、配線溝13の底面には、第一の絶縁膜12aに達する孔14が配線溝13と連続して形成されている。

【0064】先ず、第一のチャンバーにおいて、半導体基板11を水素含有アルコンプラズマに曝し、下地銅配線14の表面に形成された銅酸化膜を還元除去する。次いで、かかる半導体基板11を真空搬送し、第二のチャンバーにおいて、窒素含有ガスを用いて、高融点金属ターゲットからのスパッタ成膜を行う。

【0065】この際、プラズマガス中の窒素濃度を一定に保った状態で、まず、プラズマ発生電源を低パワーにして成膜を行うと、ターゲット金属と窒素との十分な反応により、図2に示すように、非晶質の金属窒化膜15が成長する。その後、プラズマ発生電源を瞬時に高パワーに変化させ、窒素とターゲット金属との十分な反応時

間を与えることなく、膜成長を行うことにより、非晶質の金属窒化膜15上に結晶質の窒素含有金属膜16を得る。

【0066】その結果、図2に示すように、積層構造を有する拡散バリア膜17を配線溝13及び孔14の側壁部及び底部において同一チャンパー内で連続的に効率的に成膜することができる。この拡散バリア膜17のスパッタ成長の際、スパッタ圧力を十分に高くすることにより、拡散バリア膜17の被覆性を向上させることができる。

【0067】その後、半導体基板11を真空搬送し、第3のチャンパーにおいて、図3に示すように、拡散バリア膜17上に銅膜18を真空成膜し、配線溝13及び孔14を銅膜18で埋め込む。この際、拡散バリア膜17の表面は結晶質の窒素含有金属膜16であり、かつ、半導体基板11の真空搬送により、窒素含有金属膜16の表面には酸化膜が形成されていない。

【0068】最後に、図4に示すように、CMP法で第1の絶縁膜12bの表面に形成されている拡散バリア膜17と銅膜18とを選択的に除去することにより、信頼性の高い銅配線を得ることができる。

【0069】銅の拡散バリア性の向上の原因は金属膜16に窒素を含有させたことである。また、この窒素含有金属膜16は銅との密着性を確保することに大きな効果を有する。非晶質金属窒化膜15も銅拡散防止に効力を発揮する他、下地層間絶縁膜12bとの密着性の向上に大きく寄与する。その結果、銅膜18と拡散バリア膜17との間の密着性を確保することができ、また、銅膜18から第1の絶縁膜12bへの銅の拡散も防止することができる。

【0070】

【実施例】以下、上記の第一の実施形態の各実施例について説明する。

【0071】

【第一の実施例】第一の実施例においては、結晶性の窒素含有金属と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造を形成するスパッタ法について説明する。

【0072】第一の実施例におけるスパッタ法は、図5に示すRFマグネトロンスパッタ装置において実行される。

【0073】図5に示すRFマグネトロンスパッタ装置においては、ドライポンプ、クライオポンプ及びターボポンプなどの排気ポンプ33により、チャンパー21は、その内部圧力が約 1×10^{-2} Pa乃至約 1×10^{-3} Paの真空状態になるように、排気されている。チャンパー21には基板加熱ヒーター34が設置されており、チャンパー21内に導入された半導体基板22を約20乃至300℃に加熱することができるようになってい

る。また、金属ターゲット28と半導体基板22との間の距離は10.2 mm乃至13.4 mmの範囲内において

変化させることが可能である。

【0074】また、アルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスとがそれぞれマスフローコントローラ31を介して流量が調整された状態でチャンパー21内に導入されるようになってい

る。これらのガスをチャンパー21に導入したときのチャンパー21内の圧力は2 Pa乃至17 Paである。

【0075】金属ターゲット28の直径は、例えば、3.00乃至3.20 mm程度であり、金属ターゲット28は金属製のターゲットホルダ27とカソード23と絶縁体29とを介してスパッタチャンパー21に取り付けられている。カソード23の内部には永久磁石24が回転可能に配置されており、永久磁石24を回転させることにより、チャンパー21内部の磁場30を均一にして、金属ターゲット28の表面の削れ(エロージョン)が一定になるようにしている。これにより、半導体基板22上に成膜される膜の均一性を高めることができる。

【0076】また、チャンパー21内にRFを導入するためのRF電源25は、インピーダンスマッチングを行うための整合器(マッチングボックス)32を介して、カソード23に接続されており、3.00 mmφの金属ターゲット28に対して13.56 MHzの高周波を0乃至10 kWのパワーで印加することが可能である。

【0077】RF電源25をONにしてRFをチャンパー21内に導入すると、窒素を含むArプラズマ26が発生する。このArプラズマ26で発生するArイオンにより、ターゲット金属28がスパッタされ、半導体基板22に到達し、結晶性の窒素含有金属16あるいは非晶質の金属窒化膜15が堆積される。

【0078】上述のようなRFマグネトロンスパッタ方式を用いて、半導体基板22上の絶縁膜12b(図1参照)内に形成された孔14(図1参照)に対してTa成膜を行った。その埋め込み特性の結果を図6に示す。

【0079】孔14の直径は0.3 μm乃至1.5 μmであり、孔14が開口されている箇所における絶縁膜12bの厚さは約1.5 μmであった。図6から明らかであるように、スパッタ圧力を増加させていくにつれて

(2→4→8→13→17 Pa)、ボトムカバレッジ(孔14の底における堆積膜厚/絶縁膜12bの表面での堆積膜厚の比)が向上していくことが分かる。具体的には、スパッタ圧力が5 Paを超えると、アスペクト比の大きな孔に対しても十分な被覆性を示していることがわかる。

【0080】なお、孔14の側面におけるTa堆積膜厚は孔14の底部における堆積膜厚の半分程度であり、スパッタ圧力の増加に伴い、孔14の内壁面全体を被覆するTa膜が形成された。

【0081】この現象の原因としては次のような2つの点が考えられる。まず、第1の原因として考えられることは、図7に示すように、プラズマ中のTaイオン

10

20

30

40

50

数の増加である。

【0082】スパッタ圧力が増加することにより、Ta原子と励起Ar原子との衝突が増加し、Ta原子のイオン化が促進される。その結果として生じたTaイオンが、半導体基板22に発生する負のセルフバイアスに引き込まれる結果、半導体基板面に対するTaイオン流束35の入射角の垂直性が向上する。このため、通常のスパッタで起こるような開口部付近におけるオーバーハングが抑制され、孔14や配線溝13の底部までTaが到達しやすくなる。その結果、孔14の内壁面全体を被覆するTa膜36が形成される。

【0083】第2の原因としては、図8に示すようなArイオン39による堆積Ta膜36の再スパッタが考えられる。

【0084】スパッタプラズマガスの主成分であるArイオン39はターゲットに対してのみでなく、負のセルフバイアス状態にある半導体基板22に対しても、電界により加速された状態で到達する。すなわち、半導体基板22上に堆積したTa膜も再びスパッタされることになる。このArイオン39により、孔14や配線溝13の開口部付近に堆積してオーバーハングを起こす原因となるTa膜が図9で示されるように再スパッタされるため、孔14や配線溝13の底部に向かうTa原子38が開口部付近で妨げられにくくなる。このため、孔14の底部や側面におけるTaの堆積が行われやすくなる。

【0085】さらに、孔14や配線溝13の底部におけるTa膜36もArイオン39により再スパッタされるため、再スパッタされた底部のTa原子が孔14や配線溝13の側面40に再堆積し、孔14の側面40におけるカバレージが向上するものと考えられる。

【0086】現時点においては、上記のどちらの効果が主因となって埋め込み被覆性が向上するのかが断定はできない。ただし、5Paを超える高圧力の下におけるプラズマイオンの平均自由行程は数mmであることから、Taイオン流束35の入射角の垂直性の向上による効果はそれほど大きくはないものと考えられる。高圧力により十分な密度のArイオンが発生し、このArイオンによるTa堆積膜の再スパッタが主因となって、被覆性が向上するものと推定される。

【0087】なお、タンタル窒化膜のスパッタ成膜についても、同様に、5Paを超える高圧力スパッタにおいて良好な被覆性が認められた。

【0088】以上述べたように、RFDマグネトロンスパッタ方式においては、スパッタ圧力を5Pa以上の高圧力とすることが望ましい。

【0089】

【第2の実施例】図9に、第1の実施例で挙げた高圧RFDマグネトロンスパッタ方式を用いて、チャンパー21内に導入するアルゴンガス(Ar)の量に対する窒素ガ

ス(N₂)の量の比(γ)(Ar+N₂))を変化させた場合のRFDパワーとスパッタ成長膜の比抵抗の変化との間の関係を示す。

【0090】この時のチャンパー21内の圧力は13Pa、半導体基板22の加熱温度は200℃、マグネトロンの回転速度は10rpm、金属ターゲット28と半導体基板22との間の距離は134mmである。

【0091】RFDパワーに関わらず、N₂比(γ)(Ar+N₂))におけるN₂割合の増加に伴って、一旦、比抵抗が減少し、その後、再び増加して行く傾向が見られる。ただし、その増加率はRFDパワーに依存し、RFDパワーが大きいくほど比抵抗の増加率は低減する。

【0092】図10から図13に、300mmφのTaターゲットに対してRFDパワー=6kW(8.5W/cm²)を投入した時のN₂比の変化によるX線回折パターン(XRD)の変化を示す。

【0093】具体的には、図10はN₂比=0%、図11はN₂比=1%、図12はN₂比=5%、図13にN₂比=7%の場合のXRDパターンを示す。以下、図10乃至図13と比抵抗を示す図9とを対応させながら説明する。

【0094】N₂比=0%の場合には、図10に示すように、γ-Ta(002)配向した結晶質のTa金属膜が得られ、その比抵抗は160乃至200μΩ-cmである。

【0095】N₂比=1%の場合には、図11に示すように、γ-TaとTa-N₂の結晶相が混在した結晶性の窒素含有金属膜(ここでは、Ta膜)が得られ、その比抵抗の値は約100μΩ-cm程度に減少する。

【0096】N₂比=5%の場合には、図12に示すように、XRDパターン強度が低下しており、非晶質の金属窒化膜が形成されていることがわかる。その比抵抗は約200乃至250μΩ-cm程度であった。

【0097】更にN₂比を増加させていくと、図13に示すように、N₂比=7%の場合には、Ta-N₂の結晶性の金属窒化膜が成長し、比抵抗は更に上昇する。

【0098】このように、Taターゲットを用いた場合、スパッタガス中のN₂濃度とRFDパワー値とに依存して、成長する膜の結晶構造、組成及び比抵抗が変化する。このことは、逆に見れば、スパッタガス中のN₂濃度とRFDパワー値を制御することによって、成長膜の特性を制御することができることを意味している。本発明はこのような見地に基づくものである。

【0099】しかしながら、スパッタ法の場合、スパッタガスの流量(ガス圧力)やN₂組成比を変化させることは容易ではない。従って、実用的には、スパッタガスの流量(ガス圧力)やN₂組成比を一定値に維持し、RFDパワーのみを変化させることにより、スパッタ成長した膜の結晶構造、組成及び比抵抗を制御することが必要となる。

【0100】そこで、N₂比を2%に固定してRFパワーのみを変化させた場合の比抵抗の変化を図14に示す。図14から明らかであるように、RFパワーのみを変化させた場合においても、スパッタ膜質及び比抵抗を制御できることがわかる。図14に示す比抵抗の変化におけるガス圧力は1.0 Pa、マグネット回転速度は10 rpm、基板温度は200℃である。

【0101】また、各RFパワーに対するXRDの特性を図15乃至図18に示す。図15はRFパワー＝2 kW、図16はRFパワー＝3 kW、図17はRFパワー＝6 kW、図18はRFパワー＝8 kWの場合のXRDの特性である。

【0102】具体的には、RFパワー＝2 kWの場合には、図15に示すように、非晶質のTa₂Nが得られ、RFパワーを増加させるにつれて結晶質のTa₂N₃が得られ、さらに、RFパワー＝8 kWの場合においては、図18に示すように、 β -Ta膜とTa₂N₃とが混合した結晶質の窒素含有金属膜へと変化している。

【0103】図19と図20に、それぞれRFパワー＝2 kWとRFパワー＝8 kWの場合に得られた膜の断面走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)写真を示す。

【0104】RFパワー＝2 kWの場合には、図15に示すXRDからも明らかであるように、成長膜は非晶質構造を持つため、結晶粒界は認められない。一方、RFパワー＝8 kWの場合には、図18に示すXRDからも分かるように、 β -Ta膜とTa₂N₃とが混合したような結晶膜が得られており、膜も柱状構造を有していることが分かる。

【0105】すなわち、非晶質の金属窒化膜であるTa₂Nを2 kWのRFパワーで成膜し、所望の膜厚が得られた瞬間にスパッタパワーを8 kWに変化させることにより、結晶性の窒素含有金属膜に膜質を変化させると、図21に示すように、半導体基板11上に、非晶質の金属窒化膜15(非晶質のTa₂N)と、結晶質の窒素含有金属膜16(結晶質の β -Taと結晶質のTa₂N₃とからなる混合膜)とからなる積層構造の拡散バリア膜17が成膜される。

【0106】実際に、Ta₂N成膜中にスパッタパワーを2 kWから8 kWに変化させ、結晶質の窒素含有金属膜16と非晶質の金属窒化膜15とをそれぞれ約500 Åずつ連続的に成長した膜の断面のSEM写真を図22に示す。非晶質のTa₂N膜15と柱状結晶質の窒素含有金属膜(Ta₂N膜)16とが連続的に積層構造を構成して成膜されていることが確認できる。

【0107】この現象の原理は以下のように考えられる。スパッタパワーが2 kWの場合には、Arイオンによるスパッタ率が低いために、Taターゲットの表面がN₂により十分に窒化される時間が存在する。このため、Taターゲットの表面が窒化され、Ta₂Nに変化

する。このように窒化されたTa₂NがArイオンによりスパッタされるためにTa₂Nが堆積される。しかしながら、スパッタパワーが8 kWになると、Taターゲットの表面が十分に窒化される時間が与えられる前にArイオンによりスパッタされるため、スパッタされるTa₂N膜に窒素が微量のみ含まれるような窒素含有の金属膜が得られやすくなるものと推定される。

【0108】この現象を利用することにより、図23に示すように、半導体基板11上に成膜された絶縁膜12b内に形成された配線溝13またはビア孔14を覆うようにして、積層構造の拡散バリア膜17を成膜することが可能となる。下層に位置する非晶質の金属窒化膜(Ta₂N)15は、銅の拡散バリア性を確保することができ、かつ、下地絶縁膜12bとの密着性を保持できる程度の膜厚を有することが必要である。そのような膜厚としては、約80 Å乃至150 Åが好ましい。一方、結晶質の窒素含有金属膜(結晶質の β -Taと結晶質のTa₂N₃とからなる混合膜)16は銅の拡散バリア性を保持でき、かつ、銅との密着性を確保することができれば良く、窒素含有金属膜16の膜厚としては、60 Å乃至300 Å程度が最適である。

【0109】

【第三の実施例】第一実施例において述べたRFマグネトロンスパッタ方式においては、チャンバー内に導入する圧力を通常のスパッタよりも高圧にすることにより、すなわち、5 Pa以上とすることにより、配線溝又は孔への埋め込み性能を向上させることが可能になる。すなわち、この領域の圧力の下で成膜中にパワーを切り替えることにより、図1に示したように、半導体基板11上に成膜された絶縁膜12b中に形成された配線溝13と孔14とを同時に埋め込むようなデュアルレジマシンプロセスを用いる際にも、良好な埋め込み特性の下で積層バリア膜17を得ることが可能になる。

【0110】

【第四の実施例】上述の第一及び第二の実施例においては、スパッタパワーを切り替えることにより連続的に積層バリア膜を作製するプロセスをRFマグネトロンスパッタ形式に適用した場合について述べた。このプロセスは、N₂比や成膜パワーは異なる条件になるが、図24に示すようなDCマグネトロンスパッタ方式にも適用することができる。

【0111】図24に示すDCマグネトロンスパッタ装置は、チャンバー21と、チャンバー21の底面に設置され、半導体基板22を加熱する基板加熱ヒーター34と、絶縁体29とカソード23とを介してチャンバー21の内部の上方に配置されたターゲット金属28と、チャンバー21の内部圧力が約1×10⁻⁷ Pa乃至約1×10⁻⁶ Paの真空状態になるように排気を行う排気ポンプ33と、ターゲット金属28の上方に配置されたマグネット42と、絶縁体29を介してチャンバー21

と、アルゴンガスと窒素ガスの流量を調整してチャンバー21内に送り込むスフローコントローラ31と、カソード23と基板加熱ヒーター34に直流電圧を印加するDC電源11と、からなっている。

【0112】DC電源11をオンにすることにより、窒素を含むアルゴンプラズマ26がチャンバー21内に発生する。

【0113】

【第五の実施例】第一及び第二の実施例においては、一つのビア及び配線が形成されている例を挙げたが、本発明を適用することが出来る構造は、一つのビア及び配線が形成されている構造には限定されない。

【0114】図25に示すように、半導体基板11上に第一の絶縁膜12aが形成され、この第一の絶縁膜12aにはビア孔の内部に拡散バリア膜17を介して銅配線44が形成され、さらに、第一の絶縁膜12a上には第二の絶縁膜12b形成されている。第二の絶縁膜12b内に形成された配線溝及びビア孔の表面にも拡散バリア膜17が形成されており、配線溝及びビア孔は拡散バリア膜17を介して銅配線44を介して埋め込まれる。

【0115】このように、積層された複数の絶縁膜のそれぞれに形成された配線溝及びビア孔の表面を拡散バリア膜17で覆い、次いで、銅配線層で配線溝及びビア孔を埋め込むことが可能である。

【0116】その一例を図26に示す。図26に示す積層構造は、3層の絶縁膜からなり、各絶縁膜には配線溝及びビア孔が形成され、それらの配線溝及びビア孔の表面は拡散バリア膜17で覆われ、さらに、銅配線44が埋め込まれている。

【0117】以下、図26に示す積層構造の製造方法を説明する。半導体基板11には、素子分離層11aにより分離された半導体素子11bが形成されている。その半導体基板11上に成膜されたシリコン酸化膜等の第一の絶縁膜12aには、半導体素子11bとコンタクトを取るための配線溝及び孔が形成されており、これらの配線溝及び孔の表面には、第一の実施例において述べたような高圧RFマクニトロンスパッタ法により、良好な埋め込み性の下に結晶質の窒素含有金属膜と非晶質の金属窒化膜とからなる積層構造を有する拡散バリア膜17が形成されている。

【0118】その後、真空成膜法により銅膜を配線溝及び孔に埋め込んで形成し、化学的機械的研磨法(CMP法)により、第一の絶縁膜12a上の余剰の銅膜及び拡散バリア膜17を選択的に研磨し、銅配線44aを形成する。

【0119】銅は表面に不動態を作らないため、銅膜44a中の酸化が進行する恐れがある。このため、銅配線44aの酸化を防止するためのシリコン窒化膜12dを第一の絶縁膜12a上に形成する。

【0120】さらに、第一の絶縁膜12a上に第二の絶

絶縁膜12bを形成し、下層の銅配線44aと接触するような配線溝及び孔を第二の絶縁膜12b中に形成する。次いで、その配線溝及び孔に拡散バリア膜17を形成し、さらに、銅膜44bで配線溝及び孔を埋め込むような製造過程を所要の回数だけ繰り返すことにより、図26に示すような銅多層配線構造を有する半導体装置を製作することができる。

【0121】

【第六の実施例】第六の実施例においては、積層構造の拡散バリア膜と銅配線膜とを連続して形成するための装置及びその製造工程について述べる。

【0122】図27は、本実施例に係る銅配線膜形成装置を上方から見たときの平面図である。

【0123】銅配線膜形成装置は中心部にセパレーションチャンバー51を備えており、このセパレーションチャンバー51の内部には、搬送用ロボット52が保持されている。セパレーションチャンバー51の周囲には、さらに、2個のロードロックチャンバー45、基板加熱カス出しチャンバー46、配線溝及び孔クリーニング用エッチングチャンバー47、積層構造の拡散バリア膜形成用のスパッタチャンバー48、銅配線成膜チャンバー49が付設されている。このような構成のクラスチックチャンバー50を用いることにより、半導体基板を大気に曝すことなく、銅配線金属を成膜することが可能である。

【0124】銅配線金属膜の具体的な製造工程を以下に述べる。まず、半導体基板をロードロックチャンバー45に導入する。半導体基板11には絶縁膜が形成され、この絶縁膜には配線溝又は孔が形成されているものとする。次いで、ドライポンプ及びターボポンプを用いて、ロードロックチャンバー45を排気する。排気時間は約5分程度であり、排気後の真空度は $7 \cdot 10^{-2}$ 乃至 $8 \cdot 10^{-2}$ Paである。

【0125】その後、ロードロックチャンバー45とセパレーションチャンバー51との間のゲートバルブを開ける。この時、セパレーションチャンバー51は、ドライポンプ及びドライポンプ及びターボポンプによって、 $5 \cdot 10^{-2}$ 乃至 $1 \cdot 10^{-1}$ Pa程度の真空度に保たれており、半導体基板は、真空を破ることなく、搬送用ロボット52によってセパレーションチャンバー51の内部に搬送される。

【0126】その後、まず、半導体基板表面の水分を飛ばし、アライニングを行うために、半導体基板を基板加熱カス出しチャンバー46に搬送する。この時、基板加熱カス出しチャンバー46は、ドライポンプ及びターボポンプによって、 $6 \cdot 10^{-2}$ Pa程度の真空度に保たれている。基板加熱カス出しチャンバー46の内部において、半導体基板を150℃乃至200℃程度に加熱し、半導体基板表面の水分を飛ばし、半導体基板の表面を清浄化する。

【0127】次に、半導体基板を基板加熱カス出しチャ

ンバー46からセレーションチャンバー51を経由してクリーニク用エッチングチャンバー47に搬送する。クリーニク用エッチングチャンバー47は、クライオポンプ、ターボポンプ及びドライポンプによって、 5×10^{-4} Pa程度の真空中に保たれている。

【0128】半導体基板をクリーニク用エッチングチャンバー47の内部に搬入した後、アルゴン(Ar)ガスまたは水素希釈Arガス(H₂/Ar=3%)を用いて、半導体基板のプラズマエッチングを行うことにより、半導体基板の表面、配線溝の内部及び孔の内部を還元清浄化する。

【0129】また、このプラズマエッチングには、孔及び配線溝の形状の角を削って、開口部を擬似的にびねり、埋め込み特性を向上させる効果もある。

【0130】次に、搬送用ロボット52によって、半導体基板をクリーニク用エッチングチャンバー47からスパッタチャンバー48に搬送する。スパッタチャンバー48においては、第一の実施例で挙げた高ERDスパッタロンスパッタ法によるスパッタが実施される。スパッタチャンバー48の内部は、ドライポンプ、クライオポンプ及びターボポンプによって、 4×10^{-4} Pa程度の真空中に保たれている。

【0131】スパッタチャンバー48に導入された半導体基板は、第一及び第二の実施例において説明したようなRFパワーを瞬間的に切り替える方法によって、結晶性の窒素含有金属膜(結晶質のTa-Ta₂N₃)と非晶質の金属窒化膜(Ta₂N₃)とを堆積させる。ここでは、ガス圧力10 Pa、基板温度200℃、N₂分圧比=2%とし、パワーを2 kWから8 kWに切り替えることにより、図6に示したような特性の下で、良好な埋め込み性の下に積層構造の拡散バリア膜を得ることができる。

【0132】最後に、半導体基板をスパッタチャンバー48から銅配線成膜チャンバー49に真空搬送する。真空搬送を行うため、拡散バリア膜の上層に位置する結晶性の窒素含有金属膜の表面は清浄に保たれる。この結晶性の窒素含有金属膜上に、化学気相堆積法(CVD法)により、配線溝及び孔を埋め込みながら銅を成膜する。銅配線成膜チャンバー49内はドライポンプ及びターボポンプにより 4×10^{-4} Pa程度の真空中に排気されてい

【0133】まず、半導体基板の温度を170乃至200℃程度に維持し、Cu(hfac)(tmvs)(トリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトネートカハ: trimethylvinylsilyl hexafluoroacetylacetonate copper (I))を主とする原料1乃至2 g/分を液体輸送方式により気化器に導入する。気化器で気化された原料は窒素キャリアガスにより銅配線成膜チャンバー49内に導入され、その結果、銅配線成膜チャンバー

49内の圧力は約1 kPa程度に保たれる。

【0134】導入された原料ガスは半導体基板上で化学反応を起こし、銅膜となって半導体基板上に堆積される。ここでは、配線溝及び孔を十分に埋設するような膜厚、例えば、8000乃至15000 Å程度の膜厚になるように堆積する。

【0135】特に、CVD法を用いて銅の成膜を行う場合、CVD原料であるトリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトネートカハ(trimethylvinylsilyl hexafluoroacetylacetonate copper (Cu(hfac)(tmvs)))の中に含まれているフッ素(F)の拡散バリア膜の表面への偏析及び膜中への拡散並びに銅の拡散が密着性に大きな影響を及ぼす。

【0136】図28及び図29にSIMS法(Secondary Ion Mass Spectroscopy)により測定した拡散バリア膜中のフッ素及び銅の拡散プロファイルをそれぞれ示す。

【0137】Ar雰囲気のスパッタにより得られるTa-Ta₂N₃では、フッ素が銅とTaとの界面に偏析するため、密着性は悪くなる。一方、Ta₂N₃では、フッ素が膜中に拡散するものの、銅をほとんど膜中に拡散させないため、原子間の結びつきが悪く、密着性は悪くなる。Ta₂N₃では、銅及びフッ素を膜中に拡散させるため、原子間の結びつきが向上し、密着性が良好となる。

【0138】すなわち、CVD法によって銅を堆積する場合には、結晶質Ta₂N₃、非晶質Ta₂N₃の積層バリア構造が密着性及び拡散バリア性を極めて向上させるものであることがわかる。

【0139】以上のような過程を経ることにより、銅配線形成時に、半導体基板を大気に曝すことなく、銅配線膜を成膜できることから、拡散バリア膜の表面を清浄な状態に保つことが可能となり、CVD法で作製される銅の膜質が拡散バリア膜の表面のTa膜の結晶構造に反映しやすくなるため、銅の結晶配向性及び拡散バリア膜との密着性を向上させることが可能である。

【0140】

【第七の実施例】本実施例においては、図27に示したクラスタチャンバー50の銅配線成膜部(銅配線成膜チャンバー49に対応する領域)にスパッタチャンバー48が取り付けられている。拡散バリア膜の表面には、結晶性のTa-Ta₂N₃を含んだTa₂N₃が存在するため、スパッタ法により成膜された銅膜との密着性は、CVD法により成膜された銅膜との密着性と同等に、保持される。

【0141】

【第八の実施例】本実施例においては、先ず、図27に示したクラスタチャンバー50から半導体基板を取り出す。この半導体基板は図30に示すような構造を有している。すなわち、第二の絶縁膜12bに形成されている

配線溝及び孔の表面には拡散バリア膜17が形成され、拡散バリア膜17上には銅下地膜53が形成されている。

【0112】この半導体基板に対して、スパッタにより、銅膜51を配線溝及び孔が埋め込まれるように成膜する。この結果、図31に示すように、積層バリア構造17、CVD法またはスパッタ法により形成された銅下地膜53、スパッタにより形成された埋め込み銅構造54を作製することが可能となる。その後、例えば、図4に示したように、銅膜54、銅下地膜53、拡散バリア膜17をCMP法により選択的に除去することにより、銅配線構造を得ることができ。

【0113】

【発明の効果】本発明により、以下のような効果を得ることができ。第1の効果は、銅に対する拡散バリア性及び密着性を兼ね備えた拡散バリア膜を得ることが可能になることである。これは、拡散バリア膜を、銅の拡散バリア性能の高い非晶質の金属窒化膜と密着性の高い結晶化した窒素含有金属膜とからなる積層構造として構成するためである。

【0114】第2の効果は、拡散バリア膜を同一チャンバーで連続的に成膜することが可能であることである。このため、装置コスト及び時間的コストを低減することが可能となる。

【0115】この理由は、スパッタ時にチャンバー内に導入するガスの窒素比を固定した状態で、スパッタパワーのみを瞬間的に変化させることにより、連続的に非晶質の金属窒化膜と結晶質の窒素含有金属膜とを成膜することが可能であるためである。この方法の場合、上層の金属膜には必然的に窒素が含有されることとなる。

【0116】第3の効果は、例えば、半導体基板を真空搬送する装置を用いることにより、拡散バリア膜の表面を清浄に保った状態で銅膜を成長させることが可能になり、銅配線の信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第一の実施の形態に係る拡散バリア膜の製造方法における第一の工程を示す断面図である。

【図2】本発明の第一の実施の形態に係る拡散バリア膜の製造方法における第二の工程を示す断面図である。

【図3】本発明の第一の実施の形態に係る拡散バリア膜の製造方法における第三の工程を示す断面図である。

【図4】本発明の第一の実施の形態に係る拡散バリア膜の製造方法における第四の工程を示す断面図である。

【図5】第一の実施例における高圧RFマグネトロンスパッタ装置の構成を示す概略図である。

【図6】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa膜の埋め込み特性を示すグラフである。

【図7】高圧RFマグネトロンスパッタ方式においてTa膜の埋め込み特性が向上する理由を説明するための断面図である。

【図8】高圧RFマグネトロンスパッタ方式においてTa膜の埋め込み特性が向上する理由を説明するための断面図である。

【図9】高圧RFマグネトロンスパッタ方式において、チャンバーに導入する窒素ガスの比率を変化させた場合のRFパワーとスパッタ成長膜の比抵抗の変化との間の関係を示すグラフである。

【図10】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図11】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図12】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図13】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図14】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図15】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図16】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図17】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図18】高圧RFマグネトロンスパッタ方式におけるTa₂N及びTa膜の成膜膜質特性を示すグラフである。

【図19】高圧RFマグネトロンスパッタ方式における成長膜の断面走査型電子顕微鏡写真である。

【図20】高圧RFマグネトロンスパッタ方式における成長膜の断面走査型電子顕微鏡写真である。

【図21】高圧RFマグネトロンスパッタ方式により形成された結晶性窒素固溶Ta膜及びアモルファス金属Ta₂N膜とからなる拡散バリア膜の断面図である。

【図22】高圧RFマグネトロンスパッタ方式により形成された拡散バリア膜の断面走査型電子顕微鏡写真である。

【図23】配線溝または孔に埋め込まれた拡散バリア膜の断面図である。

【図24】第四の実施例におけるDCマグネトロンスパッタ装置の概略図である。

【図25】下層配線及びビア孔を有する構造上に形成された配線溝及び孔を示した断面図である。

【図26】複数の下層配線及びビア孔を有する構造上に形成された配線溝及び孔を示した断面図である。

【図27】銅配線形成用クラスタ装置の平面図である。

【図28】拡散バリア膜中へのフッ素の拡散プロファイルを示すグラフである。

【図29】拡散バリア膜中への銅の拡散プロファイルを示すグラフである。

【図30】第七の実施例における銅配線構造の断面図である。

【図31】第七の実施例における銅配線構造の断面図である。

【図32】従来の銅配線構造の断面図である。

【図33】従来の銅配線構造の断面図である。

【図34】従来の銅配線構造の断面図である。

【符号の説明】

11 半導体基板

12a 第一の絶縁膜

12b 第二の絶縁膜

13 配線溝

14 孔

15 非晶質の金属窒化膜

16 結晶質の窒素含有金属膜

17 拡散バリア膜

18 銅膜

21 チャンバー

22 半導体基板

23 カソード

24 マグネット

25 RF電源

26 Arプラズマ

27 ターゲットホルダ

28 ターゲット金属

29 絶縁体

30 磁場

31 マスフローコントローラ

32 整合器

33 排気ポンプ

34 基板加熱ヒータ

10 41 DC電源

42 マグネット

44 銅配線

45 ロードロックチャンバー

46 基板加熱ガス出しチャンバー

47 クリーニング用エッチングチャンバー

48 スパッタチャンバー

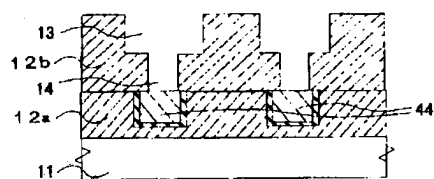
49 銅配線成膜チャンバー

50 クラスクチャンバー

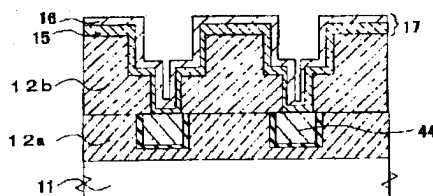
51 セパレーションチャンバー

20 52 搬送用ロボット

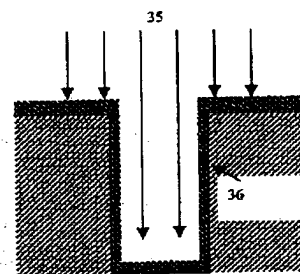
【図1】



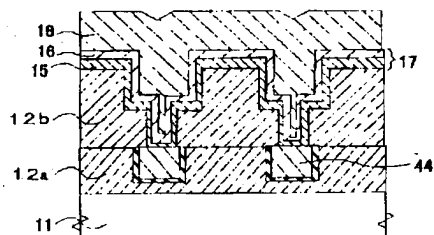
【図2】



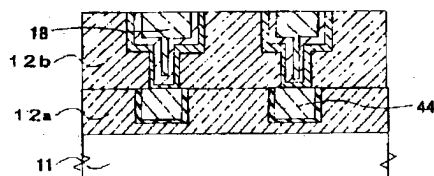
【図7】



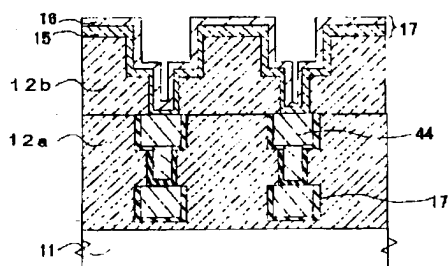
【図3】



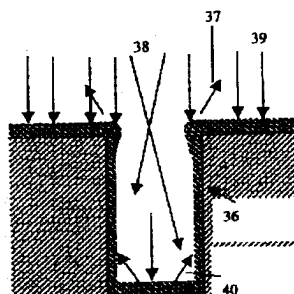
【図4】



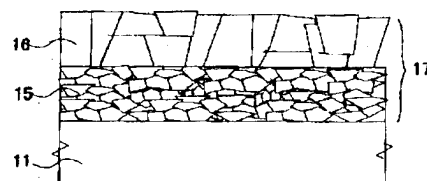
【図25】



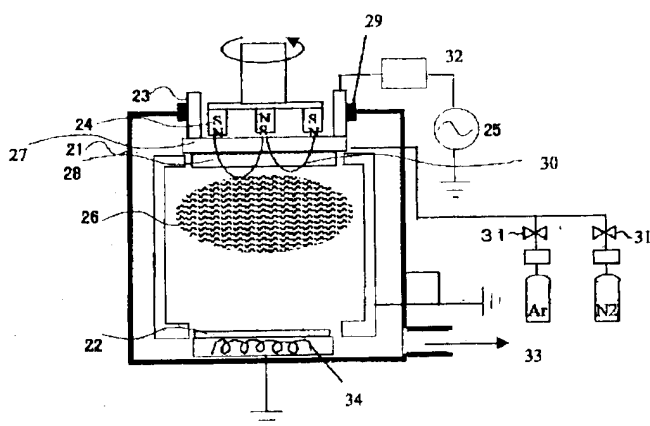
【図8】



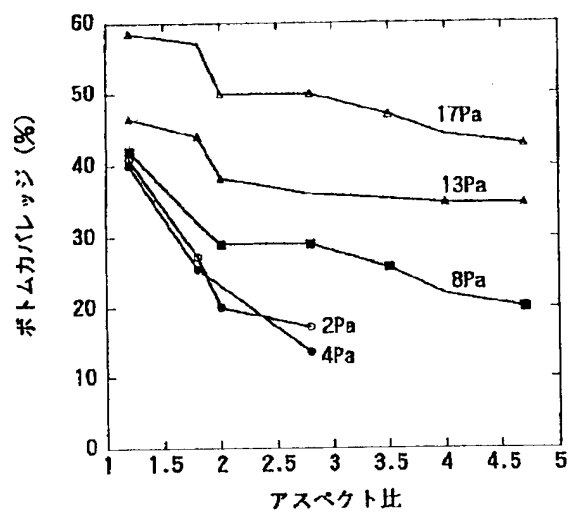
【図21】



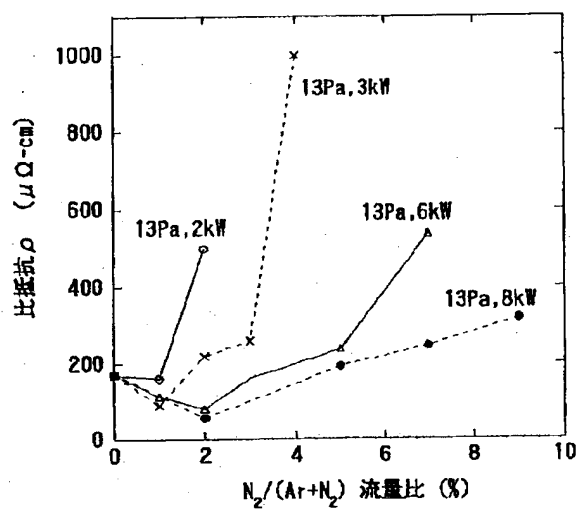
【図5】



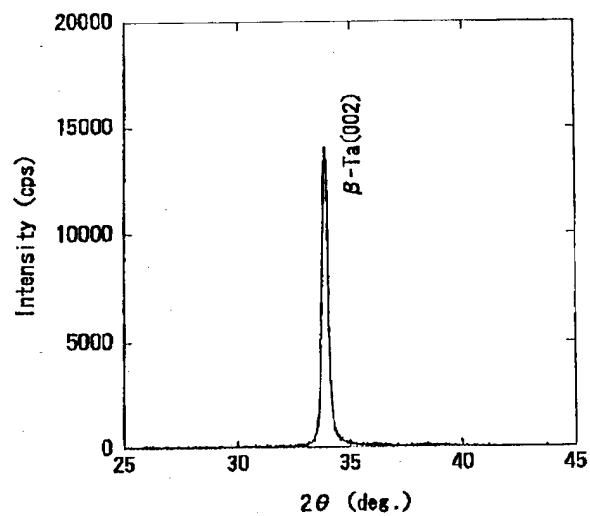
【図6】



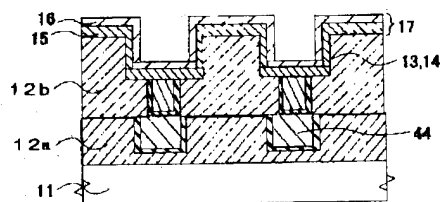
【図9】



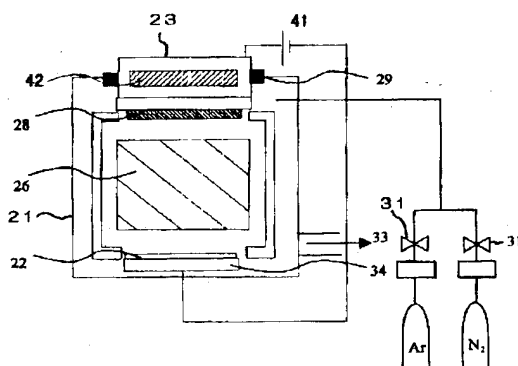
【図10】



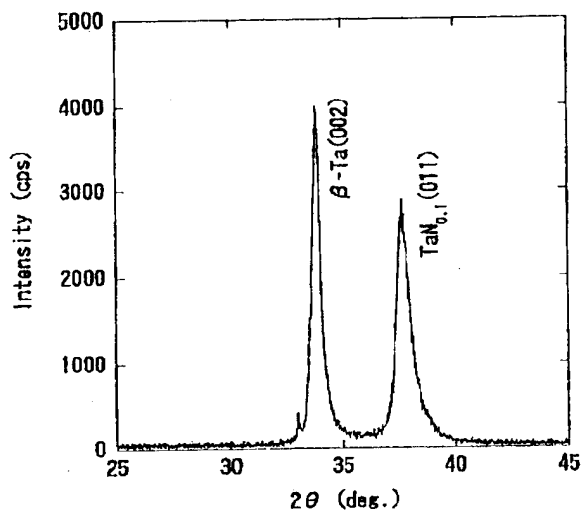
【図23】



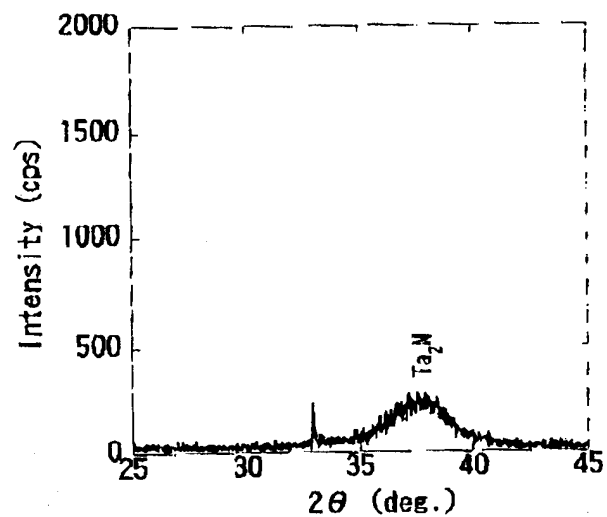
【図24】



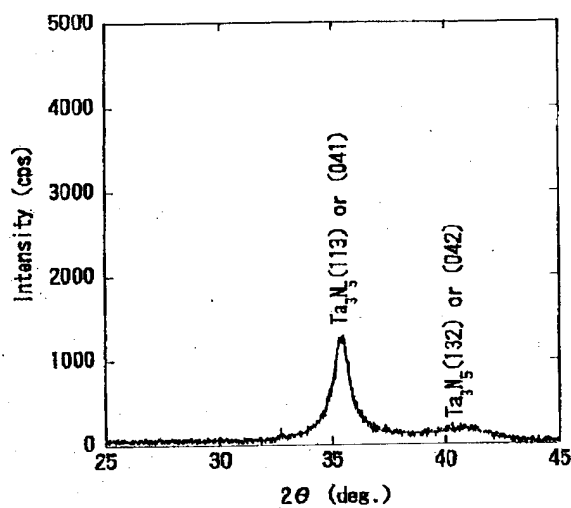
【図11】



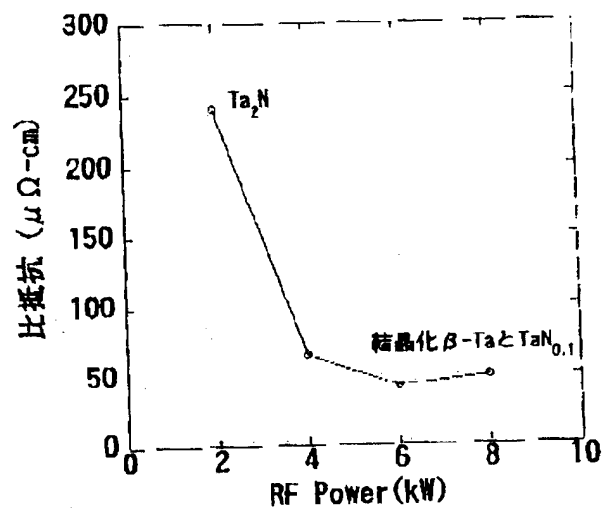
【図12】



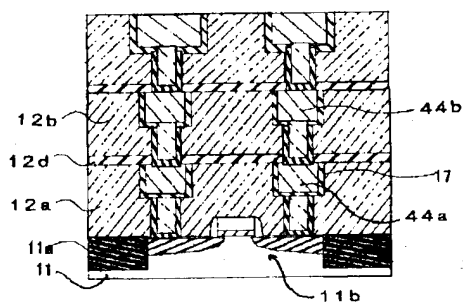
【図13】



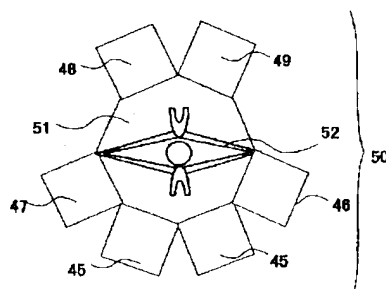
【図14】



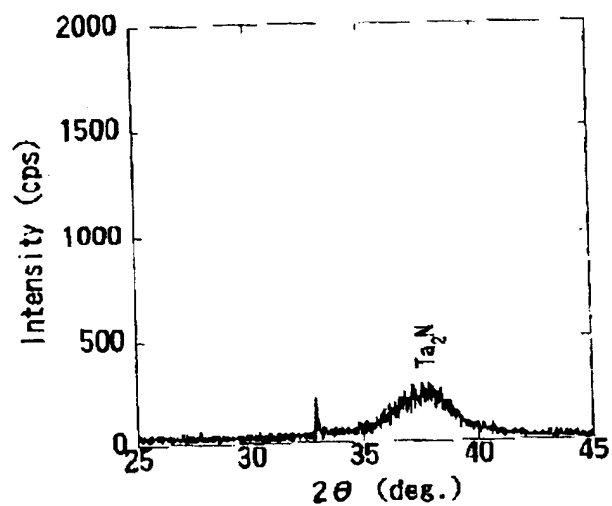
【図26】



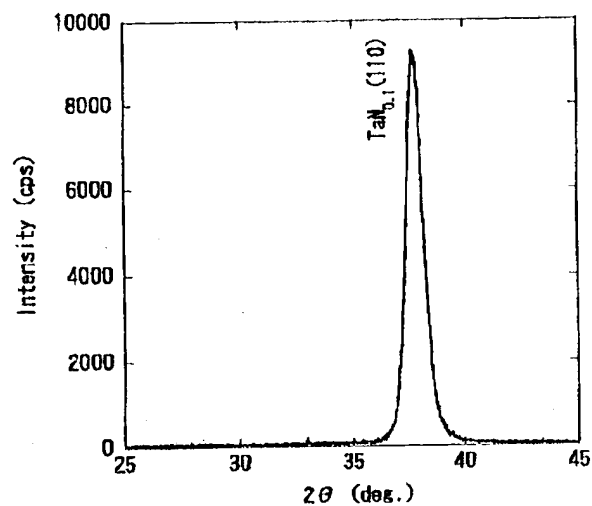
【図27】



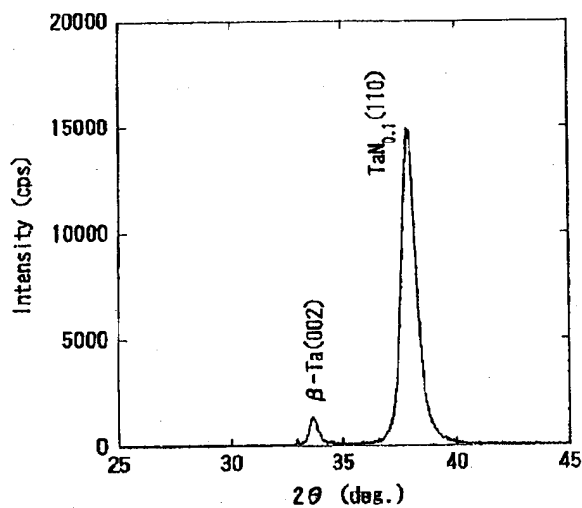
【図15】



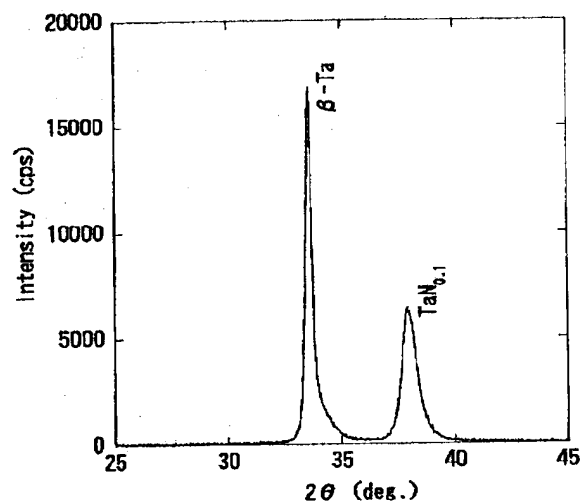
【図16】



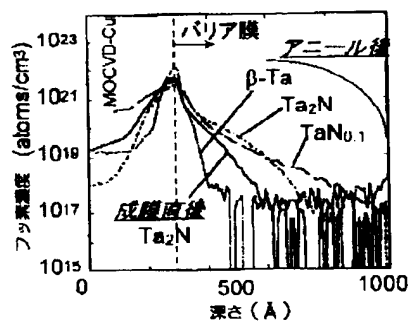
【図17】



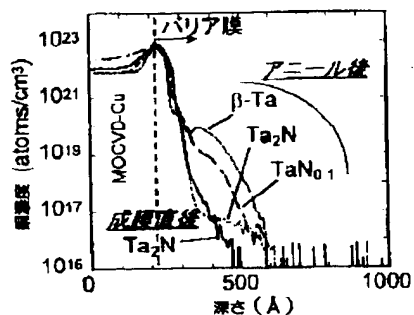
【図18】



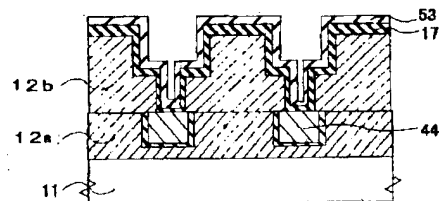
【図28】



【図29】

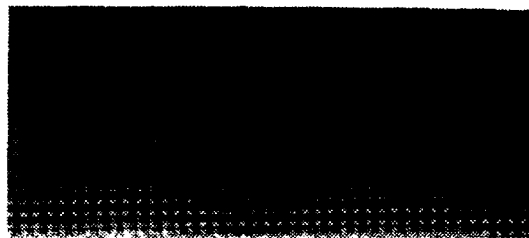


【図30】



【図19】

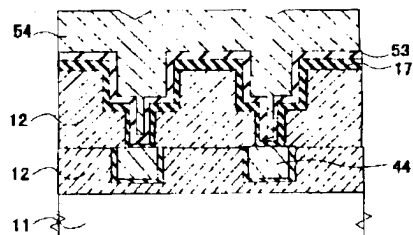
図19代用写真



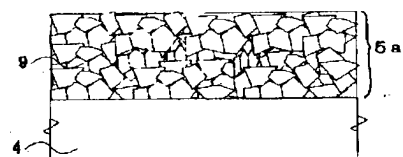
15 ~



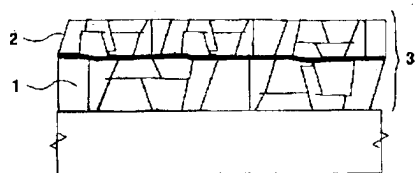
【図31】



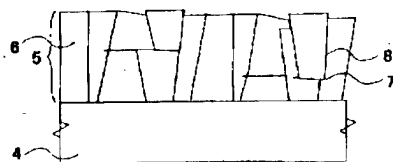
【図34】



【図32】

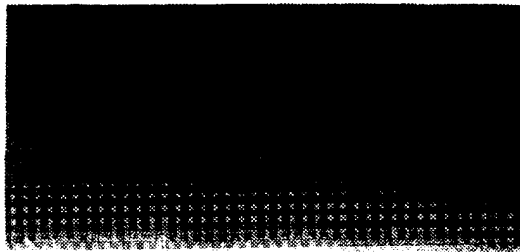


【図33】

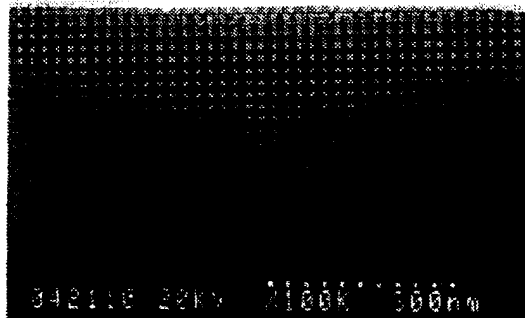


【図20】

図面代用写真

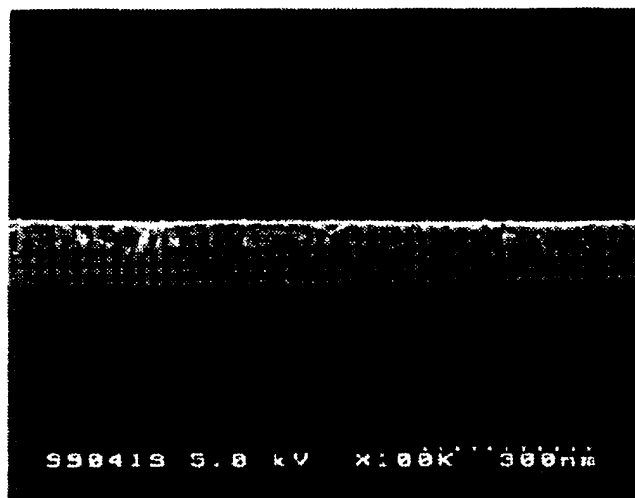


16~



【図22】

図面代用写真



16~

15~

} 17

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4M104 BB29 BB30 BB31 BB32 BB33
BB37 CC01 DD16 DD17 DD23
DD37 DD42 DD43 DD52 DD53
FF18 FF22 HH08 HH13 HH20
5F033 HH11 HH32 HH33 HH34 JJ11
JJ32 JJ33 JJ34 KK11 KK32
KK33 KK34 LL06 MM01 MM02
MM12 MM13 NN06 NN07 PP06
PP15 PP16 PP27 PP28 PP33
QQ00 QQ12 QQ48 QQ92 QQ94
QQ98 RR04 RR06 TT02 WW02
WW04 WW05 WW07 WW10 XX02
XX13 XX20 XX28

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-007204

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/768

H01L 21/28

H01L 21/3205

(21)Application number : 11-214110

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 24.06.1999

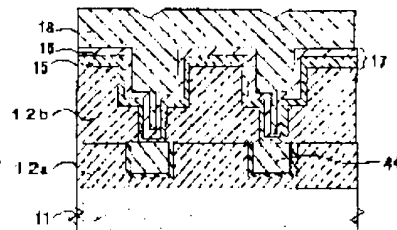
(72)Inventor : TAGAMI MASAYOSHI
HAYASHI YOSHIHIRO

(54) STRUCTURE OF MULTILAYER WIRING AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a diffusion barrier film, having both diffusion barrier property and adhesion to copper by forming a laminated structure consisting of a crystalline nitrogen-containing metallic film and an amorphous metallic nitride film as a diffusion barrier film, for preventing copper diffusion and making metallic atomic species constituting a diffusion barrier layer the same.

SOLUTION: A semiconductor substrate 11 is exposed to hydrogen-containing argon plasma and a copper oxide film formed in a surface of a foundation copper wiring 44 is removed through reduction. The semiconductor substrate 11 is carried in vacuum and sputter film formation from a high melting point metal target is carried out by using nitrogen-containing gas. In the process, an amorphous metallic nitride film 15 is formed by power adjustment of plasma generation power source, while holding nitrogen concentration in plasma gas constant, and thereafter a crystalline nitride-containing metallic film 16 is formed on the amorphous metal nitride film 15. Thereby, a diffusion barrier film 17, having both diffusion barrier property and adhesion to copper, can be formed continuously with the same chamber.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The metal atomic species which the aforementioned diffusion barrier film has the laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance and an amorphous metal nitride in the diffusion barrier film which prevents the copper diffusion from the copper wiring formed on the semiconductor substrate, and constitutes the aforementioned diffusion barrier film is a diffusion barrier film characterized by the same thing.

[Claim 2] The thickness of the aforementioned amorphous metal nitride is a diffusion barrier film according to claim 1 characterized by being 80 or 150Å.

[Claim 3] The thickness of the aforementioned crystalline-substance nitrogen content metal membrane is a diffusion barrier film according to claim 1 or 2 characterized by being 60 or 300Å.

[Claim 4] The metal atomic species which the aforementioned diffusion barrier film has the laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance and an amorphous metal nitride in the structure of the multilayer interconnection which has the diffusion barrier film which prevents the copper diffusion from the copper wiring formed on the semiconductor substrate, and constitutes the aforementioned diffusion barrier film is the structure of the multilayer interconnection characterized by the same thing.

[Claim 5] The aforementioned diffusion barrier film is the structure of the multilayer interconnection according to claim 4 characterized by being formed so that the wiring slot formed in the insulator layer on a ground wiring layer and the front face of a hole may be worn.

[Claim 6] Structure of the multilayer interconnection according to claim 4 or 5 characterized by forming the copper film on the aforementioned nitrogen content metal membrane.

[Claim 7] The thickness of the aforementioned amorphous metal nitride is a diffusion barrier film given in the claim 4 characterized by being 80 or 150Å, or any 1 term of 6.

[Claim 8] The thickness of the aforementioned crystalline-substance nitrogen content metal membrane is a diffusion barrier film given in the claim 4 characterized by being 60 or 300Å, or any 1 term of 7.

[Claim 9] The manufacture method of the diffusion barrier film characterized by forming continuously the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of the crystalline substance which only the power of a power supply which generates plasma is changed in the manufacture method of the diffusion barrier film by the spatter using nitrogen content gas, and uses the metal atomic species of a spatter target as a component, and an amorphous metal nitride.

[Claim 10] The manufacture method of the diffusion barrier film characterized by forming continuously the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of the crystalline substance which it is the manufacture method of the diffusion barrier film by RF magnetron-sputtering method using a rotation magnetic field and RF power, and the aforementioned RF power is changed using nitrogen content gas, and uses the metal atomic species of a spatter target as a component, and an amorphous metal nitride.

[Claim 11] The pressure of the aforementioned nitrogen content gas is the manufacture method of the diffusion barrier film according to claim 9 or 10 characterized by being 5Pa or more.

[Claim 12] The manufacture method of a diffusion barrier film given in the claim 9 characterized by the nitrogen gas concentration of the aforementioned nitrogen content gas being 10% or less, or any 1 term of 11.

[Claim 13] The manufacture method of a diffusion barrier film given in the claim 9 characterized by the metal atomic species of the aforementioned spatter target being a tantalum, a tungsten, titanium, molybdenum, niobium, or such mixture, or any 1 term of 12.

[Claim 14] The state which is the manufacture method of the diffusion barrier film by RF magnetron-sputtering method characterized by providing the following, and maintained the nitrogen concentration in plasma gas to constant value. Process which sets a plasma generating power supply as the power of the first value, and forms the first film. Process which sets the aforementioned plasma generating power supply as the power of the second larger value than the first value of the above at the moment of desired thickness being obtained, and forms the second film on the film of the above first.

[Claim 15] It is the manufacture method of the diffusion barrier film according to claim 14 which the first film of the above is an amorphous metal nitride, and is characterized by the second film of the above being a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance.

[Claim 16] The pressure of the nitrogen gas in the aforementioned plasma gas is the manufacture method of the diffusion barrier film according to claim 14 characterized by being 5Pa or more.

[Claim 17] The manufacture method of a diffusion barrier film given in the claim 14 characterized by the concentration of the aforementioned nitrogen gas being 10% or less, or any 1 term of 16.

[Claim 18] The manufacture method of a diffusion barrier film given in the claim 14 characterized by the metal atomic species of a spatter target being a tantalum, a tungsten, titanium, molybdenum, niobium, or such mixture, or any 1 term of 17.

[Claim 19] The thickness of the aforementioned amorphous metal nitride is the manufacture method of a diffusion barrier film given in the claim 9 characterized by being 80 or 150A, or any 1 term of 18.

[Claim 20] The thickness of the aforementioned crystalline-substance nitrogen content metal membrane is the manufacture method of a diffusion barrier film given in the claim 9 characterized by being 60 or 300A, or any 1 term of 19.

[Claim 21] The manufacture method of the copper wiring film characterized by providing the following. The process which carries out irradiation processing of the plasma of a hydrogen content argon to the wiring slot or hole formed in the insulator layer on a semiconductor substrate. the atmosphere -- **** -- things -- there is nothing -- the aforementioned wiring slot or the surface layer of a hole -- a wrap -- the process which forms the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance, and an amorphous metal nitride like, and the atmosphere -- **** -- the process which there are nothings and grows a copper thin film on the aforementioned diffusion barrier film

[Claim 22] The aforementioned diffusion barrier film is the manufacture method of the copper wiring film according to claim 21 characterized by being what formed of a spatter.

[Claim 23] The aforementioned copper thin film is the manufacture method of the copper wiring film according to claim 21 characterized by being what formed by the vacuum forming-membranes method.

[Claim 24] The aforementioned vacuum forming-membranes method is the manufacture method of the copper wiring film according to claim 23 characterized by being the thermochemistry gaseous-phase depositing method (heat CVD) for using the heat disproportionation of an organometallic complex.

[Claim 25] The aforementioned vacuum forming-membranes method is the manufacture method of the copper wiring film according to claim 23 characterized by being the spatter which used the copper target.

[Claim 26] The thickness of the aforementioned amorphous metal nitride is the manufacture method of a copper wiring film given in the claim 21 characterized by being 80 or 150A, or any 1 term of 25.

[Claim 27] The thickness of the aforementioned crystalline-substance nitrogen content metal membrane is the manufacture method of a copper wiring film given in the claim 21 characterized by being 60 or 300A, or any 1 term of 26.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the diffusion barrier film which prevents diffusion of the copper from a copper wiring film especially about the structure and its manufacture method of the semiconductor integrated circuit which used copper (Cu) as a wiring material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The influence a wiring delay affects the performance of a silicon ULSI device increases with progress of detailed-izing of a semiconductor device, and it is necessary to transpose the conventional aluminum wiring material to copper. Although copper specific resistance is about 70% of the specific resistance of aluminum, in order not to form an oxide-film passive state in the surface layer unlike aluminum, it is easy to corrode copper.

[0003] Moreover, since copper diffuses the inside of silicon (silicon : Si) and a silicon dioxide (diacid-ized silicon : SiO₂) at a very large speed, if it permeates into MOSFET formed in a silicon substrate, it will cause degradation of a carrier life time.

[0004] For this reason, in the semiconductor device using copper wiring, it is necessary to prepare the diffusion prevention film (diffusion barrier film) for preventing the copper diffusion to the copper insulator layer between wiring layers.

Furthermore, a diffusion barrier film must have high adhesion with a layer insulation film and copper, in order to hold wiring reliability.

[0005] For this reason, many proposals are made until now about the structure and its manufacture method of a barrier metal layer for preventing diffusion of the copper from the copper wiring film in a semiconductor integrated circuit.

[0006] For example, "Semiconductor World" (issue in February, 1998) 91 - 94 pages of writer Nobuyoshi Awaya (it is hereafter called "the conventional example 1"), "Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications in 1997" (issue in 1998) Writer 712-page 17-line ten lines and drawing 35 of key-won KUWON (Kee-Won Kwon) [-713 page] (It is hereafter called "the conventional example 2"), "Journal Electrochemical Society" (issue in July, 1998) Writer 2538 - 2545 pages of em tea one (M. T. Wang) (It is hereafter called "the conventional example 3"), "1998 Symposium - VLSI Technology Digest of Technical Papers" (issue in 1998) Writer The consideration about a barrier metal layer is made by 22 - 23 pages (it is hereafter called "the conventional example 4") besides dee DENINGU (D. Denning).

[0007] Moreover, the structure and its manufacture method of a barrier metal layer for preventing copper diffusion are proposed by JP,8-139092,A, JP,8-274098,A, JP,9-64044,A, JP,10-256256,A, and Japanese Patent Application No. No. 330938 [ten to].

[0008] Generally, since copper is difficult to perform dry etching, it forms copper wiring using the chemical machinery polishing method (CMP:Chemical Mechanical Polishing).

[0009] Specifically, an insulator layer is formed on ground copper wiring, and a wiring slot and the hole which results at a ground wiring layer are formed in this insulator layer. Next, a thin diffusion barrier film is formed in a wiring slot and the surface layer of a hole. Under the present circumstances, the wiring slot and the surface layer of a hole are completely covered by the diffusion barrier film. It is for preventing diffusion of the copper from non-*****. Then, a copper film is grown up embedding the wiring slot and hole which were covered by the diffusion barrier film by electrolysis plating, CVD, or the spatter, and the copper film and diffusion barrier film which were formed in the insulator layer front face by the CMP method are removed alternatively.

[0010] Thus, in addition to the diffusion tightness of the copper described previously, and the adhesion to copper, high covering nature is required of a diffusion barrier film.

[0011] As the quality of the material of the diffusion barrier film to such copper wiring, a refractory metal and its nitrides (a tungsten (W), tantalum (Ta), etc.) (a nitriding tungsten (WN), titanium (Ti), a titanium nitride (TiN), tantalum nitride (Ta₂N), etc.) are examined as indicated by the conventional example 1.

[0012] For example, Ta barrier film has good adhesion with the copper film formed of a spatter on it, and the crystallinity of a copper film can be improved as indicated by the conventional example 2. However, since copper is diffused also into Ta film, it is necessary for Ta barrier film formed in the bottom of a copper film to have thickness 50nm or more.

[0013] However, when a copper film is formed by CVD on Ta film, a fluorine (F) carries out a segregation to the interface of copper and TaN, and it is reported to the conventional example 4 that adhesion deteriorates.

[0014] Moreover, it is reported that the crystalline-substance TaN barrier film which carried out orientation to the direction is

rich in the function of copper diffusion prevention as compared with a crystalline-substance Ta barrier film as indicated by the conventional example 3 (200) (111).

[0015] Moreover, the attempt which carries out the laminating of a metal membrane and the metal nitride to a copper diffusion prevention function as a policy which improves the adhesion to copper is also made.

[0016] For example, the manufacture method of the laminating barrier film by the spatter of having used titanium as a metal membrane is indicated by above-mentioned Japanese Patent Application No. No. 330938 [ten to]. As shown in drawing 32, in this manufacture method, first, only Ar gas is introduced in a spatter chamber and the titanium film 1 is formed. Then, the titanium-nitride thin film 2 is formed on the titanium film 1, using the reaction of titanium and nitrogen auxiliary by introducing nitrogen gas. Thus, the laminating barrier structure 3 which consists of a titanium film 1 and a titanium-nitride thin film 2 is formed. In this manufacture method, in order to remove the metal oxide film of a ground wiring film front face as spatter pretreatment, argon plasma treatment is performed.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The above diffusion barrier films of conventional copper were what has a technical technical problem which is described below.

[0018] The 1st technical technical problem is that it is difficult to make the diffusion barrier film which has the adhesion of the diffusion tightness ability and copper to copper.

[0019] As shown in drawing 33, the case where the metal membrane 5 of the columnar structure crystallized on the semiconductor substrate 4 is formed is assumed. In this metal membrane 5, since it exists until the grain 6 which is the meeting of the crystal of a piece, and the grain boundary 7 used as the interface of a grain 6 result [from the front face of a metal membrane 5] in a pars basilaris ossis occipitalis, this grain boundary 7 serves as the path 8 which copper diffuses. For this reason, the barrier property of copper diffusion of a metal membrane 5 becomes a low thing.

[0020] Moreover, if specific resistance, such as a tungsten (W), titanium (Ti), and a tantalum (Ta), forms metal membrane 5a on the semiconductor substrate 4 using a small metal as shown in drawing 34, metal membrane 5a will become polycrystal structure. For this reason, this metal membrane 5a becomes the same columnar structure as the metal membrane 5 shown in drawing 33, and the barrier property to copper diffusion becomes a low thing.

[0021] However, although copper diffusion tightness is inferior when copper is formed by the spatter on crystallized metal membranes, such as a beta-Ta (002) film which is obtained in the spatter of the usual Ta film, it excels in adhesion, and the reliability of the copper wiring from the ability of the copper film which was rich in the crystal stacking tendency to be formed improves.

[0022] In metal membrane 5a which consists of a particle 9 like TaN [being amorphous (amorphous)] formed on the semiconductor substrate 4 as shown in drawing 34 on the other hand, specific resistance is also as low as about 200 to 250 micro ohm-cm, and since the copper diffusion path 8 does not exist unlike the crystallized metal membrane 5 as shown in drawing 33, either, the barrier property to copper diffusion will become very high.

[0023] However, since the crystal lattice is not equally arranged by the shape of amorphous, if the front face of metal membrane 5a forms copper by CVD or the spatter on this amorphous (amorphous)-like film, copper crystallinity and the adhesion to copper will deteriorate.

[0024] Thus, in the monolayer structure film which consists only of the metal membrane or the amorphous metal nitride of a crystalline substance, it is difficult to obtain the diffusion barrier film which was rich in copper diffusion tightness and copper adhesion. The 2nd technical technical problem is generated in case a diffusion barrier film is used as a multilayer-structure film for the purpose of avoiding the fault of the diffusion barrier film of monolayer structure.

[0025] For example, if a diffusion barrier film is formed as a laminated structure of the metal membrane of a crystalline substance with high adhesion with copper, and an amorphous metal nitride with high diffusion barrier property like TaN, the diffusion barrier film which was rich in copper diffusion tightness and copper adhesion can be obtained.

[0026] However, since spatter membrane formation of the metal membrane of a crystalline substance and the amorphous metal nitride was sometimes carried out impossible continuously conventionally, two or more spatter membrane formation chambers which form membranes in 2 steps respectively separately, or are different in the metal membrane of a crystalline substance and an amorphous metal nitride needed to be used.

[0027] For example, in above-mentioned Japanese Patent Application No. No. 330938 [ten to], nitrogen gas is introduced and the titanium nitride is formed, after introducing Ar gas into a spatter membrane formation chamber and forming a titanium film. However, according to this method, it sets, after forming a titanium film before forming a titanium nitride, and since a titanium nitride cannot be formed until Ar in a chamber and the partial pressure of nitrogen are stabilized by changing the mixing ratio of introductory gas, productivity cannot but become inefficient in time.

[0028] The 3rd technical technical problem is related with the covering nature of a spatter film.

[0029] Generally, when carrying out spatter membrane formation of a metal membrane and its metal nitride, a metal target is struck with Ar plasma generated by the rotation magnetic field and direct-current bias impression, and a metal membrane or its nitride is grown up into the substrate currently installed in the counter electrode.

[0030] In this case, a spatter pressure is low voltage force 1Pa or less. When a deep wiring slot and a deep hole existed in a substrate front face since the metal particles struck with Ar plasma are irradiated at random to a substrate front face for example, it was difficult to grow up a metal membrane so that these openings may be covered completely. Moreover, for a low reason, a spatter pressure has low Ar plasma density, and cannot expect the re-spatter effect of striking the metal

membrane put on the substrate front face by Ar plasma particle.

[0031] The collimation spatter method for arranging the directivity of spatter metal particles is proposed by installing the metal plate in which many holes were formed between the spatter target and the substrate, in order to raise covering nature, and passing this hole. Although it was possible to have grown up a metal membrane to be the base of opening formed in the substrate front face according to this collimation spatter method, it was difficult to have made a metal membrane adhere to the side of opening.

[0032] The crystalline metal membrane which has adhesion with the 4th technical technical problem good between copper films is a point which reacts easily the inside of the atmosphere and forms a surface reaction layer. Such a surface reaction layer will degrade adhesion with a copper film remarkably.

[0033] The 5th technical technical problem is a problem of the reattachment of a copper-acid-ized film. In order to remove the oxide film of a ground wiring metal membrane front face before spatter growth of a diffusion barrier film, Ar plasma treatment is performed. When ground wiring was copper, the copper-acid-ized film dispersed by Ar spatter and the problem that a copper-acid-ized film will carry out the reattachment was shown in the front face of the hole formed in the insulator layer.

[0034] The 6th technical technical problem is the point that the adhesion between copper and a diffusion barrier layer becomes bad, when a copper film is formed on Ta film and an amorphous TaN film by CVD.

[0035] this invention is made in view of****, while being able to set on the above conventional technology, and it aims at offering the multilayer-interconnection structure have the diffusion barrier film which combines the diffusion barrier-property ability which prevents diffusion into a copper semiconductor device, and the adhesion ability between copper and the wiring layer mesenteriolum, and such a diffusion barrier film, and the manufacture method of such a diffusion barrier film in the semiconductor device using copper wiring.

[0036] Furthermore, this invention aims at offering the manufacture method of the copper multilayer interconnection which embedded copper on the above diffusion barrier films.

[0037]

[Means for Solving the Problem] In the diffusion barrier film which prevents the copper diffusion from the copper wiring with which the claim 1 of this invention was formed on the semiconductor substrate in order to attain this purpose A diffusion barrier film has the laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance, and an amorphous metal nitride. The metal atomic species which constitutes a diffusion barrier film offers the diffusion barrier film characterized by the same thing.

[0038] Moreover, the structure of the multilayer interconnection characterized by the claim 4 of the metal atomic species which a diffusion barrier film has the laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance and an amorphous metal nitride in the structure of the multilayer interconnection which has the diffusion barrier film which prevents the copper diffusion from the copper wiring formed on the semiconductor substrate, and constitutes a diffusion barrier film being the same is offered.

[0039] In the structure of this multilayer interconnection, as for a diffusion barrier film, it is desirable to be formed so that the wiring slot formed in the insulator layer on a ground wiring layer and the front face of a hole may be worn as indicated by the claim 5.

[0040] Moreover, on a nitrogen content metal membrane, a copper film can be formed as indicated by the claim 6.

[0041] In the manufacture method of the diffusion barrier film by the spatter, a claim 9 changes only the power of a power supply which generates plasma using nitrogen content gas, and offers the manufacture method of the diffusion barrier film characterized by forming continuously the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of the crystalline substance which uses the metal atomic species of a spatter target as a component, and an amorphous metal nitride.

[0042] Moreover, a claim 10 is the manufacture method of the diffusion barrier film by RF magnetron-sputtering method using a rotation magnetic field and RF power, using nitrogen content gas, changes RF power and offers the manufacture method of the diffusion barrier film characterized by forming continuously the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of the crystalline substance which uses the metal atomic species of a spatter target as a component, and an amorphous metal nitride.

[0043] As for the pressure of nitrogen content gas, it is desirable that it is 5Pa or more as indicated by the claim 11.

[0044] Moreover, as for the nitrogen gas concentration of nitrogen content gas, it is desirable that it is 10% or less as indicated by the claim 12.

[0045] As metal atomic species of a spatter target, it can choose from a tantalum, a tungsten, titanium, molybdenum, niobium, or such mixture as indicated by the claim 13.

[0046] In the state where a claim 14 is the manufacture method of the diffusion barrier film by RF magnetron-sputtering method, and the nitrogen concentration in plasma gas was maintained to constant value The process which sets a plasma generating power supply as the power of the first value, and forms the first film, A plasma generating power supply is set as the power of the second larger value than the first value at the moment of desired thickness being obtained, and the manufacture method of the diffusion barrier film characterized by having the process which forms the second film on the first film is offered.

[0047] In the manufacture method of this diffusion barrier film, as the first film, the nitrogen content metal membrane of a

crystalline substance can be chosen for an amorphous metal nitride as the second film, for example as indicated by the claim 15.

[0048] the process which carries out irradiation processing of the plasma of a hydrogen content argon to the wiring slot or hole with which the claim 21 was formed in the insulator layer on a semiconductor substrate, and the atmosphere -- **** -- things -- there is nothing -- a wiring slot or the surface layer of a hole -- a wrap -- like the process which forms the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance, and an amorphous metal nitride, and the atmosphere -- **** -- there are nothings and the manufacture method of a copper wiring film equipped with the process which grows a copper thin film on a diffusion barrier film is offered

[0049] A diffusion barrier film can be formed by the sputter as indicated by the claim 22.

[0050] Moreover, a copper thin film can be formed by the vacuum forming-membranes method as indicated by the claim 23.

[0051] As a vacuum forming-membranes method, the thermochemistry gaseous-phase depositing method (heat CVD) using the heat disproportionation of an organometallic complex can be used as indicated by the claim 24. Or the sputter using the copper target can be used as indicated by the claim 25.

[0052] As for the thickness of an amorphous metal nitride, it is desirable that it is 80 or 150Å as indicated by claims 2, 7, 19, and 26.

[0053] As for the thickness of a crystalline-substance nitrogen content metal membrane, it is desirable that it is 60 or 300Å as indicated by claims 3, 8, 20, and 27.

[0054]

[Function] According to the diffusion barrier film concerning this invention, since the film which touches a copper film directly is a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance, it can secure adhesion and the high crystallinity of a copper film.

[0055] Moreover, copper diffusion can be made to suppress by having made nitrogen contain in a metallic crystal as compared with a pure metallic-crystal film.

[0056] Furthermore, since an amorphous metal nitride exists under the nitrogen content metal membrane of a crystalline substance, while being able to prevent copper diffusion according to the diffusion barrier film concerning this invention, adhesion with a ground insulator layer (here silicon oxide) is also securable. That is, the effect that copper diffusion can be prevented is demonstrated at the same time the high crystallinity of a copper wiring film and adhesion are securable by forming a copper wiring film on the diffusion barrier film concerning this invention.

[0057] Moreover, according to the manufacture method of the diffusion barrier film concerning this invention, it becomes possible by changing only the plasma generating power supply power in the sputter using nitrogen content gas to form continuously the laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of the crystalline substance which uses the metal atomic species of a sputter target as a component, and an amorphous metal nitride.

[0058] Specifically, it is in the state which kept the nitrogen concentration in plasma gas constant, and first, if membranes are formed by making a plasma generating power supply into low power, an amorphous metal nitride will grow by sufficient reaction of a target metal and nitrogen. The nitrogen content metal membrane of a crystalline substance is obtained by carrying out film growth, without changing a plasma generating power supply to high power, and giving sufficient reaction time between nitrogen and a target metal immediately after it. Consequently, the effect that the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance and an amorphous metal nitride in the same chamber can be formed efficiently continuously is demonstrated.

[0059] Moreover, the effect that the covering nature across which the RF magnetron-sputtering method which introduced a rotation magnetic field and RF power adopts, the Ar plasma density which is the principal component of sputter gas since it makes it possible to realize a sputter [as / whose pressure of nitrogen content gas is 5Pa or more] raises, and it goes all over substrate opening according to the manufacture method of the diffusion barrier film concerning this invention is securable can acquire.

[0060] Moreover, the manufacture method of the diffusion barrier film by this invention includes the process which carries out irradiation processing of the plasma of a hydrogen content argon to the wiring slot or hole formed in the insulator layer on a semiconductor substrate. Re-sputter covering of the copper-acid-ized film to the front face of the hole which could return the copper-acid-ized film currently formed in the front face of a ground copper wiring layer, and could return to metal copper, as a result was formed in the insulator layer of this process can be reduced sharply.

[0061] furthermore, after that and the atmosphere -- **** -- things -- there is nothing -- a wiring slot or the surface layer of a hole -- a wrap -- the effect that the structure which consists of a diffusion barrier film / a copper wiring film can acquire demonstrates according to the process which forms the diffusion barrier film of a laminated structure which consists of a nitrogen content metal membrane of a crystalline substance, and an amorphous metal nitride like, and the process which grow a copper thin film by the membranes vacuum forming-method, without not making a metal oxide-film

[0062]

[Embodiments of the Invention] Next, with reference to drawing 1 or drawing 4, the manufacture method of the diffusion barrier film concerning the gestalt of operation of the first of this invention is explained.

[0063] As shown in drawing 1, first insulator layer 12a is formed on the semiconductor substrate 11, and the copper wiring 44 is formed in this 1st insulator layer 12a. Second insulator layer 12b is formed on first insulator layer 12a, the wiring slot 13 is formed in the front face of this second insulator layer 12b, and the hole 14 which reaches first insulator layer 12a is

continuously formed in the base of the wiring slot 13 with the wiring slot 13.

[0064] First, in the 1st chamber, the semiconductor substrate 11 is ****ed** to hydrogen content argon plasma, and reduction removal of the copper-acid-ized film formed in the front face of the ground copper wiring 44 is carried out. Subsequently, vacuum conveyance of this semiconductor substrate 11 is carried out, and spatter membrane formation from a refractory-metal target is performed in the 2nd chamber using nitrogen content gas.

[0065] Under the present circumstances, by sufficient reaction of a target metal and nitrogen, if membranes are first formed by making a plasma generating power supply into low power where the nitrogen concentration in plasma gas is kept constant, as shown in drawing 2, the amorphous metal nitride 15 will grow. Then, the nitrogen content metal membrane 16 of a crystalline substance is obtained on the amorphous metal nitride 15 by performing film growth, without changing a plasma generating power supply to high power in an instant, and giving sufficient reaction time of nitrogen and a target metal.

[0066] Consequently, as shown in drawing 2, the diffusion barrier film 17 which has a laminated structure can be continuously formed efficiently within the same chamber in the side-attachment-wall section and the pars basilaris ossis occipitalis of the wiring slot 13 and a hole 14. The covering nature of the diffusion barrier film 17 can be raised by making a spatter pressure high enough in the case of spatter growth of this diffusion barrier film 17.

[0067] Then, as vacuum conveyance is carried out and the semiconductor substrate 11 is shown in drawing 3 in the 3rd chamber, on the diffusion barrier film 17, vacuum membrane formation of the copper film 18 is carried out, and the wiring slot 13 and a hole 14 are embedded by the copper film 18. Under the present circumstances, the front face of the diffusion barrier film 17 is the nitrogen content metal membrane 16 of a crystalline substance, and the oxide film is not formed in the front face of the nitrogen content metal membrane 16 of vacuum conveyance of the semiconductor substrate 11.

[0068] Finally, as shown in drawing 4, reliable copper wiring can be obtained by removing alternatively the diffusion barrier film 17 and copper film 18 which are formed in the front face of second insulator layer 12b by the CMP method.

[0069] The cause of improvement in copper diffusion barrier property is having made the metal membrane 16 contain nitrogen. Moreover, this nitrogen content metal membrane 16 has a big effect to secure adhesion with copper. The amorphous metal nitride 15 also demonstrates effect to copper diffusion prevention, and also it contributes to improvement in adhesion with ground layer insulation film 12b greatly. Consequently, the adhesion between a copper film 18 and the diffusion barrier film 17 can be secured, and diffusion of the copper from a copper film 18 to second insulator layer 12b can also be prevented.

[0070]

[Example] Hereafter, each example of the first above-mentioned operation gestalt is explained.

[0071]

[The first example] In the first example, the spatter which forms the laminated structure which consists of a crystalline nitrogen content metal and an amorphous metal nitride is explained.

[0072] The spatter in the first example is performed in RF magnetron-sputtering equipment shown in drawing 5.

[0073] In RF magnetron-sputtering equipment shown in drawing 5, with the exhaust air pumps 33, such as a dry pump, a cryopump, and a turbine pump, the chamber 21 is exhausted so that the internal pressure may be in the vacua which is about 1×10^{-7} Pa, or about 1×10^{-6} Pa. The substrate heating heater 34 is installed in the chamber 21, and the semiconductor substrate 22 introduced in the chamber 21 can be heated now at about 20 or 300 degrees C. Moreover, as for the distance between the metal target 28 and the semiconductor substrate 22, it is possible to make it change within the limits of 102mm or 134mm.

[0074] Moreover, argon (Ar) gas and nitrogen (N₂) gas are introduced in a chamber 21, where a flow rate is adjusted through the mass-flow controller 31, respectively. The pressure in the chamber 21 when introducing these gas into a chamber 21 is 2Pa or 17Pa.

[0075] The diameter of the metal target 28 is 300 or about 320mm, and the metal target 28 is attached in the spatter chamber 21 through the target electrode holder 27, a metal cathode 23, and a metal insulator 29. the permanent magnet 24 being arranged possible [rotation] inside the cathode 23, and rotating a permanent magnet 24 -- the magnetic field 30 of the chamber 21 interior -- uniform -- carrying out -- the front face of the metal target 28 -- it can delete (erosion) -- it is made to become fixed Thereby, the homogeneity of the film formed on the semiconductor substrate 22 can be raised.

[0076] Moreover, it connects with the cathode 23 through the adjustment machine (matching box) 32 for performing impedance matching, and the RF power supply 25 for introducing RF in a chamber 21 can impress a 13.56MHz RF by 0 or 10kW power to the metal target 28 of 300mmphi.

[0077] If the RF power supply 25 is turned ON and RF is introduced in a chamber 21, the Ar plasma 26 containing nitrogen will occur. The spatter of the target metal 28 is carried out by Ar ion generated with this Ar plasma 26, the semiconductor substrate 22 is reached, and the nitrogen content metal 16 or the amorphous metal nitride 15 of a crystalline substance accumulates.

[0078] Ta membrane formation was performed to the hole 14 (refer to drawing 1) formed in insulator layer 12b on the semiconductor substrate 22 (refer to drawing 1) using the above RF magnetron-sputtering methods. The result of the embedding property is shown in drawing 6.

[0079] The diameter of a hole 14 was 0.3 micrometers or 1.5 micrometers, and the thickness of insulator layer 12b in the part where opening of the hole 14 is carried out was about 1.5 micrometers. It turns out that bottom coverage (ratio of the deposition thickness in the front face of the deposition thickness / insulator layer 12b in the bottom of a hole 14) improves as

the spatter pressure is made to increase so that clearly from drawing 6 (2->4->8->13->17Pa). Specifically, when a spatter pressure exceeds 5Pa, it turns out that sufficient covering nature is shown also to the big hole of an aspect ratio.

[0080] In addition, Ta deposition thickness in the side of a hole 14 is the half grade of the deposition thickness in the pars basilaris ossis occipitalis of a hole 14, and Ta film which covers the whole internal surface of a hole 14 was formed with the increase in a spatter pressure.

[0081] The two following points can be considered as a cause of this phenomenon. First, thinking as the 1st cause is the increase in the number of Ta ion in plasma gas, as shown in drawing 7.

[0082] When a spatter pressure increases, the collision with Ta atom and an excitation Ar atom increases, and ionization of Ta atom is promoted. As a result of Ta ion produced as the result being pulled by the negative self-bias generated in the semiconductor substrate 22, the perpendicularity of the incident angle of Ta ionic current bunch 35 to a semiconductor substrate side improves. For this reason, the overhang in near opening which happens by the usual spatter is suppressed, and Ta becomes easy to reach to the pars basilaris ossis occipitalis of a hole 14 or the wiring slot 13. Consequently, the Ta film 36 which covers the whole internal surface of a hole 14 is formed.

[0083] As the 2nd cause, the re-spatter of the deposition Ta film 36 by the Ar ion 39 as shown in drawing 8 can be considered.

[0084] The Ar ion 39 which is the principal component of spatter plasma gas reaches in the state where it was accelerated by electric field, also to the semiconductor substrate 22 in a negative self-bias state only to a target. That is, the spatter also of the Ta film deposited on the semiconductor substrate 22 will be carried out again. Since a re-spatter is carried out as Ta film used as the cause of depositing near opening of a hole 14 or the wiring slot 13, and raising an overhang by this Ar ion 39 is shown by the arrow 37, the Ta atom 38 which goes to the bottom of a hole 14 or the wiring slot 13 becomes that it is hard to be barred near opening. For this reason, deposition of Ta in the bottom and the side of a hole 14 becomes is easy to be performed.

[0085] Furthermore, since the re-spatter also of a hole 14 or the Ta film 36 in the pars basilaris ossis occipitalis of the wiring slot 13 is carried out by the Ar ion 39, Ta atom of the pars basilaris ossis occipitalis by which the re-spatter was carried out carries out redeposition to the side 40 of a hole 14 or the wiring slot 13, and is considered that the coverage in the side 40 of a hole 14 improves.

[0086] In this time, a decision cannot perform whether the above-mentioned which effect serves as the main factor, and does it embed, and covering nature improves. However, since the mean free path of the plasma ion under the high-pressure force exceeding 5Pa is several mm, the effect by improvement in the perpendicularity of the incident angle of Ta ionic current bunch 35 is considered to be not so large a thing. Ar ion of sufficient density occurs according to the high-pressure force, the re-spatter of Ta deposition film by this Ar ion serves as the main factor, and that whose covering nature improves is presumed.

[0087] In addition, in the high-pressure force spatter exceeding 5Pa, good covering nature was similarly accepted about spatter membrane formation of a tantalum nitride.

[0088] In RF magnetron-sputtering method, the thing which were described above and for which a spatter pressure is made into the high-pressure force 5Pa or more is [like] desirable.

[0089]

[The second example] The relation between RF power at the time of changing the ratio ($N_2/(Ar+N_2)$) of the amount of nitrogen gas (N_2) to the amount of the argon gas (Ar) introduced into drawing 9 in a chamber 21 using the high-pressure RF magnetron-sputtering method held in the first example and change of the specific resistance of a spatter growth film is shown.

[0090] For the pressure in the chamber 21 at this time, the heating temperature of 13Pa and the semiconductor substrate 22 is [the distance between 10rpm, the metal target 28, and the semiconductor substrate 22 of the rotational speed of 200 degrees C and a magnet 24] 134mm.

[0091] It is not concerned with RF power but the inclination which specific resistance once decreases, increases again after that with the increase in N_2 rate in $N_2/(Ar+N_2)$, and goes is seen. However, the rate of increase of specific resistance decreases, so that the rate of increase has large RF power depending on RF power.

[0092] Change of the X diffraction pattern (XRD) by change of N_2 ratio when supplying RF power =6kW (8.5 W/cm²) to drawing 13 from drawing 10 to Ta target of 300mmphi is shown.

[0093] concrete -- drawing 10 -- N_2 ratio -- =0% and drawing 11 -- N_2 ratio -- =1% and drawing 12 -- N_2 ratio -- =5% and drawing 13 -- N_2 ratio -- the XRD pattern of =7% of case is shown It explains making drawing 9 which shows drawing 10 or drawing 13, and specific resistance correspond hereafter.

[0094] N_2 ratio = as shown in 0% of case at drawing 10, Ta metal membrane of the crystalline substance which carried out beta-Ta (002) orientation is obtained, and the specific resistance is 160 or 200micro ohm-cm.

[0095] N_2 ratio = as shown in 1% of case at drawing 11, the crystalline nitrogen content metal membrane (here Ta film) in which beta-Ta and TaN_{0.1} were intermingled is obtained, and the value of the specific resistance decreases to about 100micro ohm-cm grade.

[0096] N_2 ratio = as shown in drawing 12, it turns out that XRD pattern intensity is falling and the amorphous metal nitride is formed at 5% of case. The specific resistance was about 200 or 250micro ohm-cm grade.

[0097] when N_2 ratio is made to increase furthermore, it is shown in drawing 13 -- as -- N_2 ratio -- the crystalline metal nitride of Ta₃N₅ grows up to be =7% of case, and specific resistance goes up further to it

[0098] Thus, when Ta target is used, depending on N₂ concentration and RF power value in spatter gas, the crystal structure of the film which grows, composition, and specific resistance change. This means that the property of a growth film is controllable by controlling N₂ concentration and RF power value in spatter gas, if it sees conversely, this invention is based on such a standpoint.

[0099] However, in the case of a spatter, it is not easy to change the flow rate (gas pressure) of spatter gas and N₂ composition ratio. Therefore, it is necessary by maintaining the flow rate (gas pressure) of spatter gas, and N₂ composition ratio to constant value, and changing only RF power practical, to control the crystal structure of the film which carried out spatter growth, composition, and specific resistance.

[0100] Then, change of the specific resistance at the time of fixing N₂ ratio to 2% and changing only RF power is shown in drawing 14. When changing only RF power so that clearly from drawing 14, it turns out that spatter membraneous quality and specific resistance are controllable. The gas pressure in change of the specific resistance shown in drawing 14 is [10rpm and the substrate temperature of 10Pa and magnet rotational speed] 200 degrees C.

[0101] Moreover, the property of XRD to each RF power is shown in drawing 15 or drawing 18. For drawing 15, RF power =2kW and drawing 16 are [RF power =6kW and drawing 18 of RF power =3kW and drawing 17] the properties of XRD in RF power =8kW.

[0102] Specifically, in the case of RF power =2kW, TaN_{0.1} of a crystalline substance is obtained as amorphous Ta₂N is obtained and RF power is made to increase as shown in drawing 15, and further, as shown at drawing 18 in the case of RF power =8kW, it is changing to the nitrogen content metal membrane of the crystalline substance which a beta-Ta film and TaN_{0.1} mixed.

[0103] The cross-section scanning-electron-microscope (Scanning ElectronMicroscopy:SEM) photograph of the film which was obtained by drawing 19 and drawing 20, respectively in the case of RF power =2kW and RF power =8kW is shown.

[0104] RF power -- since in the case of 2kW a growth film has amorphous structure so that clearly also from XRD shown in drawing 15, the grain boundary is not accepted. As XRD shown in drawing 18 also shows on the other hand in the case of RF power =8kW, it turns out that a crystal film which a beta-Ta film and TaN_{0.1} mixed is obtained, and it has the columnar structure also for the film.

[0105] Namely, by forming Ta₂N which is an amorphous metal nitride by 2kW RF power, and changing spatter power to 8kW at the moment of desired thickness being obtained If membraneous quality is changed to a crystalline nitrogen content metal membrane, as shown in drawing 21 The diffusion barrier film 17 of a laminated structure which consists of an amorphous metal nitride 15 (amorphous Ta₂N) and a nitrogen content metal membrane 16 (mixed film which consists of beta-Ta of a crystalline substance and TaN_{0.1} of a crystalline substance) of a crystalline substance on the semiconductor substrate 11 is formed.

[0106] Actually, spatter power is changed to 8kW from 2kW during TaN membrane formation, and the SEM photograph of the membranous cross section which grew about 500A at a time continuously the nitrogen content metal membrane 16 of a crystalline substance and the amorphous metal nitride 15, respectively is shown in drawing 22. It can check that the amorphous Ta₂N film 15 and the nitrogen content metal membrane (Ta₂N film) 16 of the quality of a columnar crystal constitute a laminated structure continuously, and are formed.

[0107] The principle of this phenomenon is considered as follows. When spatter power is 2kW, the time in which the front face of Ta target is fully nitrided for the sputtering yield by Ar ion by N₂ at a low sake exists. For this reason, the front face of Ta target is nitrided and it changes to Ta₂N. Thus, since the spatter of the nitrided Ta₂N is carried out by Ar ion, Ta₂N deposits. However, since a spatter will be carried out by Ar ion before the time when the front face of Ta target is fully nitrided is given if spatter power is set to 8kW, nitrogen is presumed to be what the metal membrane of nitrogen content in which only a minute amount is contained becomes is easy to be obtained as for by Ta film by which a spatter is carried out.

[0108] the wiring slot 13 formed in insulator layer 12b formed on the semiconductor substrate 11 as by using this phenomenon showed to drawing 23, or beer -- a hole 14 -- a wrap -- it is made like and it becomes possible to form the diffusion barrier film 17 of a laminated structure The amorphous metal nitride (Ta₂N) 15 located in a lower layer needs to have the thickness of a grade which can secure copper diffusion barrier property and can hold adhesion with ground insulator layer 12b. As such thickness, about 80A or 150A are desirable. On the other hand, the nitrogen content metal membrane (mixed film which consists of beta-Ta of a crystalline substance and TaN_{0.1} of a crystalline substance) 16 of a crystalline substance has [that what is necessary is to be able to hold copper diffusion barrier property and just to be able to secure adhesion with copper] 60A or optimal about 300A as thickness of the nitrogen content metal membrane 16.

[0109]

[The third example] In RF magnetron-sputtering method described in the first example, it becomes possible to raise a wiring slot or the embedding performance to a hole making into high pressure the pressure introduced in a chamber rather than the usual spatter, i.e., by being referred to as 5Pa or more. That is, as by changing power during membrane formation under the pressure of this field showed to drawing 1, in case a dual DAMASHIN process which embeds simultaneously the wiring slot 13 formed into insulator layer 12b formed on the semiconductor substrate 11 and a hole 14 is used, it becomes possible to obtain the laminating barrier film 17 under a good embedding property.

[0110]

[The fourth example] In the above-mentioned first and the second example, by changing spatter power described the case where the process which produces a laminating barrier film continuously was applied to RF magnetron-sputtering form. This

process can apply them also to DC magnetron-sputtering method as shown in drawing 24 , although N2 ratio and membrane formation power become different conditions.

[0111] DC magnetron-sputtering equipment shown in drawing 24 A chamber 21 and the substrate heating heater 34 which is installed in the base of a chamber 21 and heats the semiconductor substrate 22, The target metal 28 arranged above the interior of a chamber 21 through an insulator 29 and a cathode 23, The exhaust air pump 33 which exhausts so that the internal pressure of a chamber 21 may be in the vacua which is about 1×10^{-7} Pa, or about 1×10^{-6} Pa, The magnet 42 arranged above the target metal 28 and an insulator 29 are minded. A chamber 21, the mass-flow controller 31 which adjusts the flow rate of argon gas and nitrogen gas, and is sent in a chamber 21, and a cathode 23 and DC power supply 41 which impresses direct current voltage to the substrate heating heater 34 -- since -- it has become

[0112] By turning ON DC power supply 41, the argon plasma 26 containing nitrogen occurs in a chamber 21.

[0113]

[The fifth example] In the first and the second example, although the example in which one beer and wiring are formed was given, the structure which can apply this invention is not limited to the structure where one beer and wiring are formed.

[0114] as shown in drawing 25 , first insulator layer 12a forms on the semiconductor substrate 11 -- having -- this first insulator layer 12a -- beer -- the copper wiring 44 is formed in the interior of a hole through the diffusion barrier film 17, and insulator layer 12b formation of the second is further done on first insulator layer 12a the wiring slot formed in second insulator layer 12b, and beer -- the diffusion barrier film 17 forms also on the surface of a hole -- having -- **** -- wiring **** beer -- a hole is embedded with copper wiring (not shown) through the diffusion barrier film 17

[0115] thus, the wiring slot which was alike, respectively and was formed and beer of two or more insulator layers by which the laminating was carried out -- the front face of a hole -- the diffusion barrier film 17 -- covering -- subsequently -- a copper wiring layer -- a wiring slot and beer -- it is possible to embed a hole

[0116] The example is shown in drawing 26 . the laminated structure shown in drawing 26 -- from the insulator layer of three layers -- becoming -- each insulator layer -- a wiring slot and beer -- a hole forms -- having -- those wiring slots and beer -- the front face of a hole is being worn in the diffusion barrier layer 17, and the copper wiring 44 is embedded further

[0117] Hereafter, the manufacture method of a laminated structure shown in drawing 26 is explained. Semiconductor device 11b separated by isolation layer 11a is formed in the semiconductor substrate 11. The wiring slot and hole for taking semiconductor device 11b and contact are formed in the first insulator layer 12a, such as a silicon oxide formed on the semiconductor substrate 11, and the diffusion barrier film 17 which has the laminated structure which becomes the bottom of good embedding nature from the nitrogen content metal membrane of a crystalline substance and an amorphous metal nitride by the high-pressure RF magnetron-sputtering method which was described in the first example is formed in these wiring slots and the front face of a hole.

[0118] Then, a copper film is embedded by the vacuum forming-membranes method at a wiring slot and a hole, and it forms, and by the chemical mechanical grinding method (the CMP method), the excessive copper film and the excessive diffusion barrier film 17 on first insulator layer 12a are ground alternatively, and copper wiring 44a is formed.

[0119] Copper has a possibility that oxidization into copper film 44a may advance in order not to make an immobility object on a front face. For this reason, 12d of silicon nitrides for preventing oxidization of copper wiring 44a is formed on first insulator layer 12a.

[0120] Furthermore, second insulator layer 12b is formed on first insulator layer 12a, and a wiring slot and a hole which contact lower layer copper wiring 44a are formed into second insulator layer 12b. Subsequently, the semiconductor device which has copper multilayer-interconnection structure as shown in drawing 26 can be manufactured by forming the diffusion barrier film 17 in the wiring slot and hole, and repeating further only the number of times of a request of manufacture process which embeds a wiring slot and a hole by copper film 44b.

[0121]

[The sixth example] In the sixth example, the equipment for forming the diffusion barrier film and copper wiring film of a laminated structure continuously and its manufacturing process are described.

[0122] Drawing 27 is a plan when seeing the copper wiring film formation equipment concerning this example from the upper part.

[0123] Copper wiring film formation equipment equips the core with the separation chamber 51, and the robot 52 for conveyance is held inside this separation chamber 51. the circumference of the separation chamber 51 -- further -- two load lock chambers 45 and substrate heating gas appearance -- carrying out -- a chamber 46, a wiring slot, and a hole -- the etching chamber 47 for cleaning, the spatter chamber 48 for diffusion barrier film formation of a laminated structure, and the copper wiring membrane formation chamber 49 are attached using the cluster chamber 50 of such composition -- a semiconductor substrate -- the atmosphere -- **** -- there are nothings and it is possible to form a copper wiring metal

[0124] The concrete manufacturing process of a copper wiring metal membrane is described below. First, a semiconductor substrate is introduced into the load lock chamber 45. An insulator layer shall be formed on a semiconductor substrate and the wiring slot or the hole shall be formed in this insulator layer. Subsequently, the load lock chamber 45 is exhausted using a dry pump and a turbine pump. Purge timing is about about 5 minutes, and the degree of vacuum after exhaust air is 7×10^{-3} or 8×10^{-3} Pa.

[0125] Then, the gate valve between the load lock chamber 45 and the separation chamber 51 is opened. At this time, the separation chamber 51 is maintained at 5×10^{-5} or the degree of vacuum of about 1×10^{-5} Pa by the cryopump, the dry pump,

and the turbine pump, and a semiconductor substrate is conveyed inside the separation chamber 51 by the robot 52 for conveyance, without breaking a vacuum.

[0126] then, in order to evaporate the excess water on a semiconductor substrate front face and to perform ally NINGU first, substrate heating gas appearance of the semiconductor substrate is carried out, and it conveys to a chamber 46 at this time, substrate heating gas appearance is carried out and the chamber 46 is maintained at the degree of vacuum of about 6×10^{-5} Pa by the dry pump and the turbine pump substrate heating gas appearance is carried out, in the interior of a chamber 46, a semiconductor substrate is heated at 150 degrees C or about 200 degrees C, the excess water of a semiconductor substrate front face is evaporated, and the front face of a semiconductor substrate is defecated

[0127] next, substrate heating gas appearance of the semiconductor substrate is carried out, and it conveys from a chamber 46 to the etching chamber 47 for cleaning via the separation chamber 51 The etching chamber 47 for cleaning is maintained at the degree of vacuum of about 5×10^{-6} Pa by the cryopump, the turbine pump, and the dry pump.

[0128] After carrying in a semiconductor substrate to the interior of the etching chamber 47 for cleaning, reduction defecation of the interior of the front face of a semiconductor substrate, a wiring slot, and a hole is carried out by performing plasma etching of a semiconductor substrate using argon (Ar) gas or hydrogen dilution Ar gas ($H_2/Ar=3\%$).

[0129] Moreover, the angle of the configuration of a hole and a wiring slot is deleted for this plasma etching, opening is extended to it in false, and there is an effect which raises an embedding property in it.

[0130] Next, a semiconductor substrate is conveyed from the etching chamber 47 for cleaning to the spatter chamber 48 with the robot 52 for conveyance. In the spatter chamber 48, the spatter by the high-pressure RF magnetron-sputtering method mentioned in the first example is carried out. The interior of the spatter chamber 48 is maintained at the degree of vacuum of about 4×10^{-6} Pa by the dry pump, the cryopump, and the turbine pump.

[0131] The semiconductor substrate introduced into the spatter chamber 48 makes a crystalline nitrogen content metal membrane (mixed film which consists of beta-Ta of a crystalline substance, and $Ta_{0.1}N_{0.1}$ of a crystalline substance), and an amorphous metal nitride (Ta_2N) deposit by the method of changing momentarily RF power which was explained in the first and the second example. Here, the diffusion barrier film of a laminated structure can be obtained under good embedding nature under a property as shown in drawing 6 by considering as the gas pressure of 10Pa, the substrate temperature of 200 degrees C, and N_2 division-ratio =2%, and changing power from 2kW to 8kW.

[0132] Finally, vacuum conveyance of the semiconductor substrate is carried out from the spatter chamber 48 at the copper wiring membrane formation chamber 49. In order to perform vacuum conveyance, the front face of the crystalline nitrogen content metal membrane located in the upper layer of a diffusion barrier film is kept pure. On this crystalline nitrogen content metal membrane, copper is formed by the chemistry gaseous-phase depositing method (CVD), embedding a wiring slot and a hole. The inside of the copper wiring membrane formation chamber 49 is exhausted by the degree of vacuum of about 4×10^{-4} Pa with the dry pump and the turbine pump.

[0133] First, the temperature of a semiconductor substrate is maintained at 170 or about 200 degrees C, and a part for raw material [which is mainly concerned with $Cu(hfac)tmvs$ (TORIMECHIRUBINIRUSHIRIRU hexafluoro acetylacetonate raincoat : trimethylvinylsilyl hexafluoroacetylacetonate copper (I))] 1, or 2g/is introduced into a carburetor with a liquid transportation method. The raw material evaporated with the carburetor is introduced by nitrogen carrier gas in the copper wiring membrane formation chamber 49, consequently the pressure in the copper wiring membrane formation chamber 49 is kept at about about 1 kPa.

[0134] The introduced material gas causes a chemical reaction on a semiconductor substrate, serves as a copper film, and is deposited on a semiconductor substrate. Here, it deposits so that it may become thickness which fully lays a wiring slot and a hole underground, 8000 [for example,], and about 15000A thickness.

[0135] When forming copper especially using CVD, diffusion into the segregation to the front face of the diffusion barrier film of the fluorine (F) contained in the TORIMECHIRUBINIRUSHIRIRU hexafluoro acetylacetonate kappa (trimethylvinylsilyl hexafluoroacetylacetonatecopper ($Cu(hfac)tmvs$)) which is a CVD raw material, and a film, and copper diffusion have big influence on adhesion.

[0136] The fluorine to the inside of the diffusion barrier film measured by the SIMS method (Secondary Ion Mass Spectroscopy) to drawing 28 and drawing 29 and a copper diffusion profile are shown, respectively.

[0137] In the beta-Ta obtained by the spatter of Ar atmosphere, in order that a fluorine may carry out a segregation to the interface of copper and Ta, adhesion becomes bad. On the other hand, in Ta_2N , although a fluorine is spread in a film, in order not to diffuse most copper in a film, the connection between atoms is bad and adhesion becomes bad. In $Ta_{0.1}N_{0.1}$, in order to diffuse copper and a fluorine in a film, the connection between atoms improves and adhesion becomes good.

[0138] That is, in depositing copper by CVD, it turns out that it is what raises adhesion and diffusion barrier property extremely as for the laminating barrier structure of crystalline-substance $Ta_{0.1}N_{0.1}$ /amorphous Ta_2N .

[0139] passing through the above process -- the time of copper wiring formation -- a semiconductor substrate -- the atmosphere -- **** -- there are nothings, and since a copper wiring film can be formed and it becomes easy reflecting the membranous quality of the copper which becomes possible [maintaining the front face of a diffusion barrier film at a pure state], and is produced by CVD in the crystal structure of Ta film of the front face of a diffusion barrier film, it is possible to raise a copper crystal stacking tendency and adhesion with a diffusion barrier film

[0140]

[The seventh example] The spatter chamber 48 is attached in the copper wiring membrane formation section (field

corresponding to the copper wiring membrane formation chamber 49) of the cluster chamber 50 shown in drawing 27 in this example. Since TaN_{0.1} containing crystalline beta-Ta exists in the front face of a diffusion barrier film, the adhesion with the copper film formed by the spatter is held like adhesion with the copper film formed by CVD.

[0141]

[The eighth example] In this example, a semiconductor substrate is first taken out from the cluster chamber 50 shown in drawing 27. This semiconductor substrate has structure as shown in drawing 30. That is, the diffusion barrier film 17 is formed in the wiring slot currently formed in second insulator layer 12b, and the front face of a hole, and the copper ground film 53 is formed on the diffusion barrier film 17.

[0142] To this semiconductor substrate, with plating, a copper film 54 is formed so that a wiring slot and a hole may be embedded. Consequently, as shown in drawing 31, the thing which was formed by the copper ground film 53 formed of the laminating barrier structure 17, CVD, or the spatter and plating and which embed and produces the copper structure 54 becomes possible. Then, for example, as shown in drawing 4, copper wiring structure can be acquired by removing alternatively a copper film 54, the copper ground film 53, and the diffusion barrier film 17 by the CMP method.

[0143]

[Effect of the Invention] The following effects can be acquired by this invention. It is with a bird clapper that the 1st effect obtains the diffusion barrier film which has the diffusion barrier property and adhesion to copper possible. This is because a diffusion barrier film is constituted as a laminated structure which consists of an amorphous high metal nitride of copper diffusion barrier property ability, and a crystallized nitrogen content metal membrane with high adhesion.

[0144] The 2nd effect is that it is possible to form a diffusion barrier film continuously by the same chamber. For this reason, it becomes possible to reduce equipment cost and time cost.

[0145] This reason is in the state which fixed the nitrogen ratio of the gas introduced in a chamber at the time of a spatter, and is because it is possible to form an amorphous metal nitride and the nitrogen content metal membrane of a crystalline substance continuously by changing only spatter power momentarily. In the case of this method, in the upper metal membrane, nitrogen will contain inevitably.

[0146] by using the equipment which carries out vacuum conveyance for example, of the semiconductor substrate, it is in the state which kept the front face of a diffusion barrier film pure, it can become possible to grow up a copper film, and the 3rd effect can raise the reliability of copper wiring

[Translation done.]

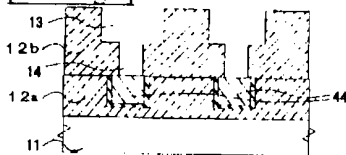
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

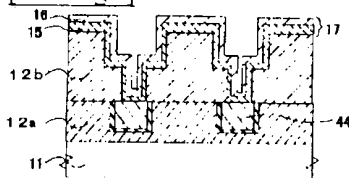
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

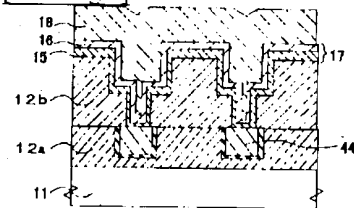
[Drawing 1]



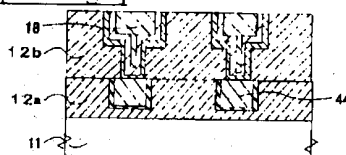
[Drawing 2]



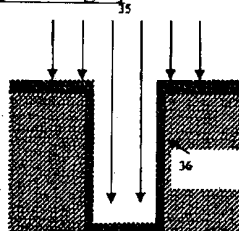
[Drawing 3]



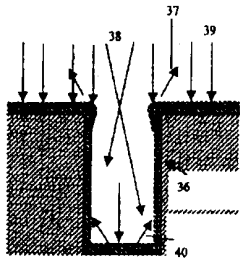
[Drawing 4]



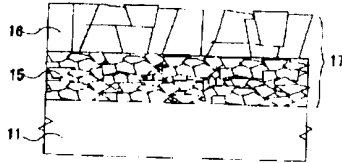
[Drawing 7]



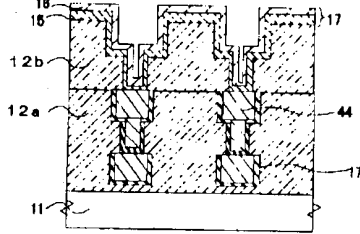
[Drawing 8]



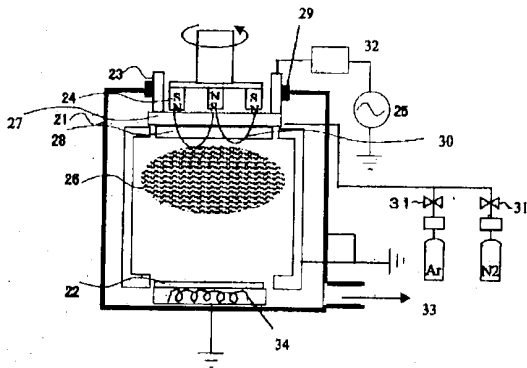
[Drawing 21]



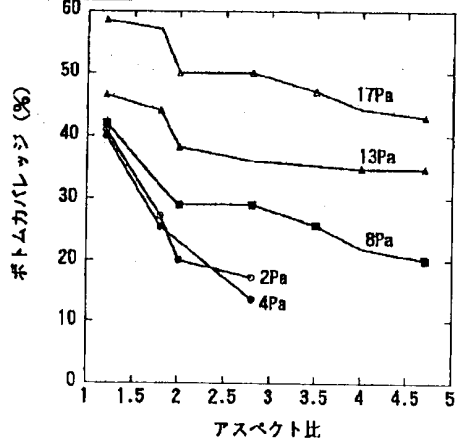
[Drawing 25]



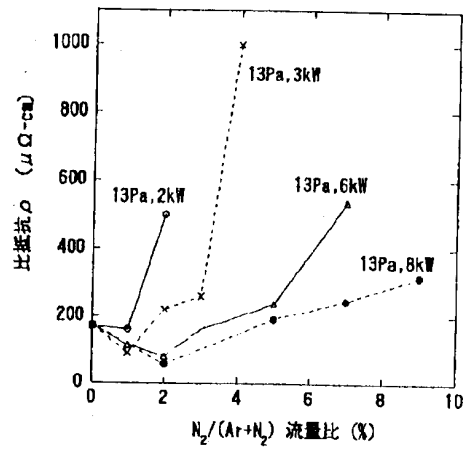
[Drawing 5]



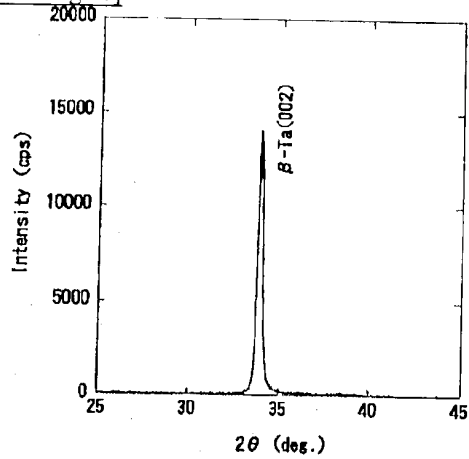
[Drawing 6]



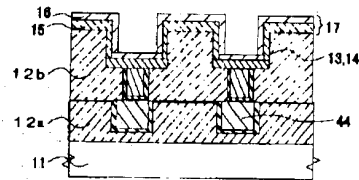
[Drawing 9]



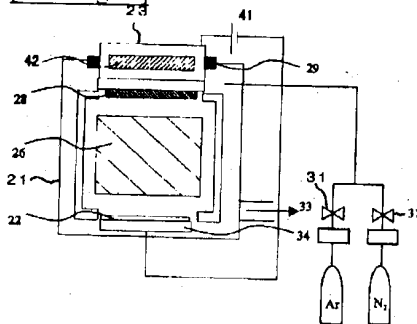
[Drawing 10]



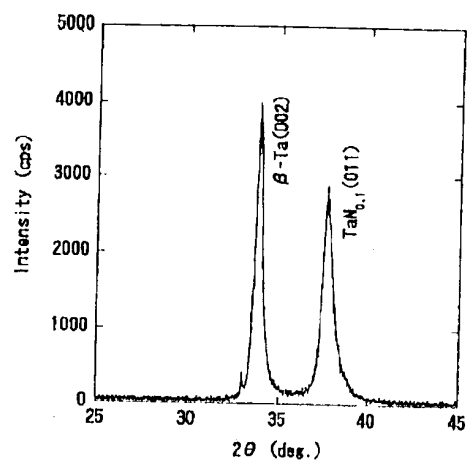
[Drawing 23]



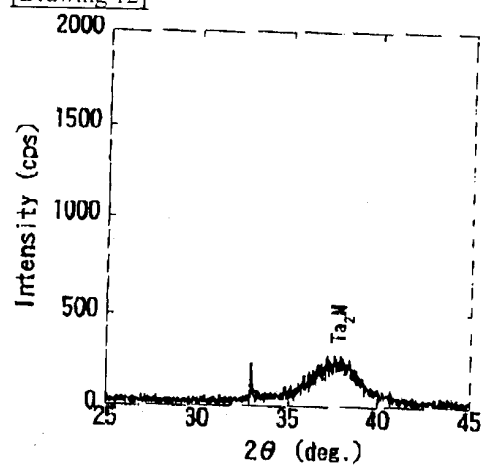
[Drawing 24]



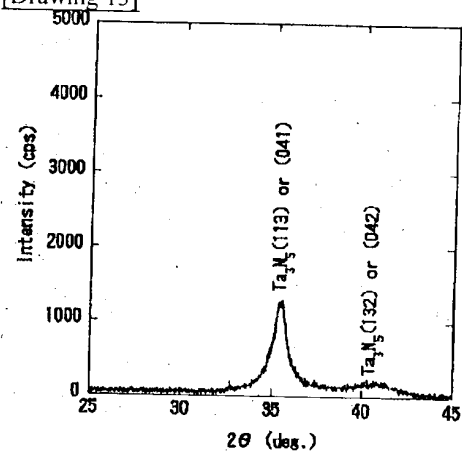
[Drawing 11]



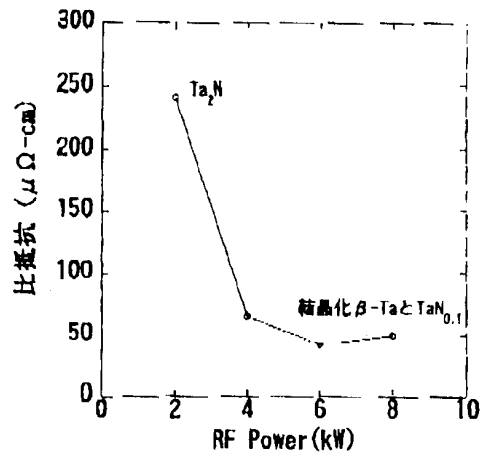
[Drawing 12]



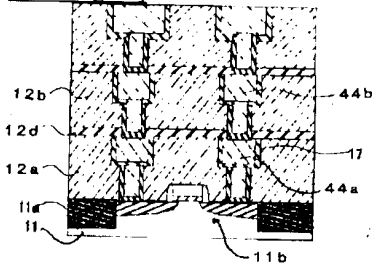
[Drawing 13]



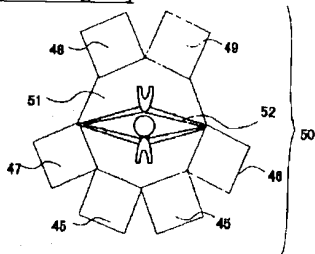
[Drawing 14]



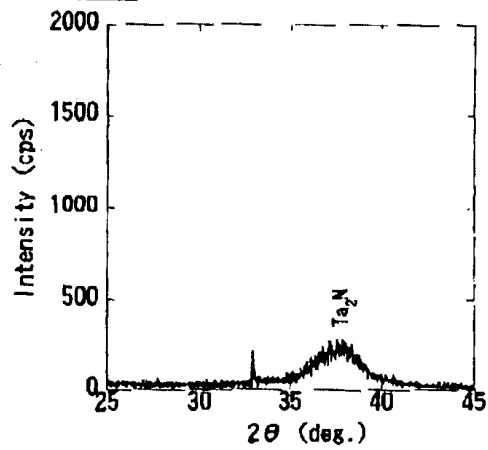
[Drawing 26]



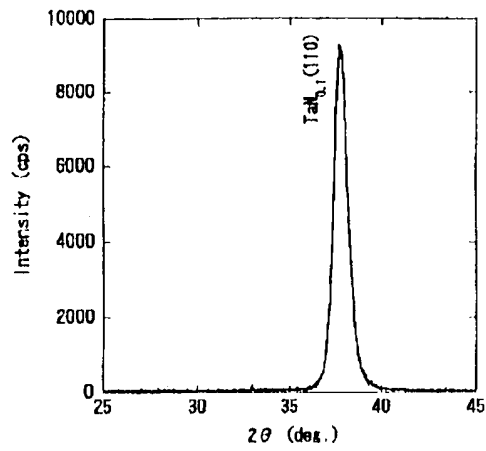
[Drawing 27]



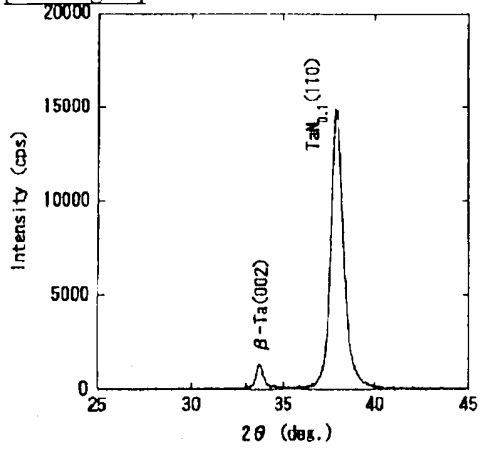
[Drawing 15]



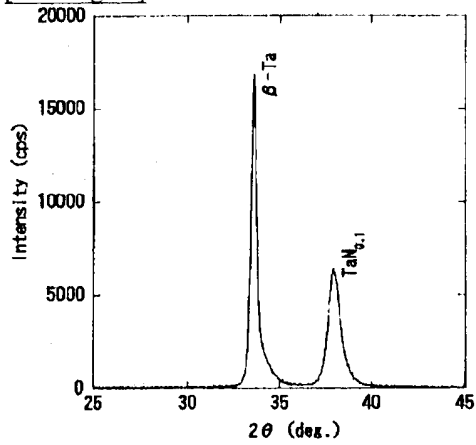
[Drawing 16]



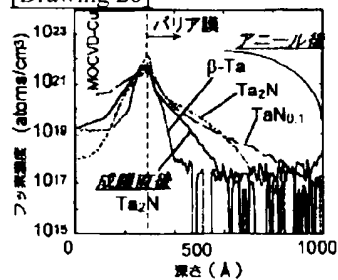
[Drawing 17]



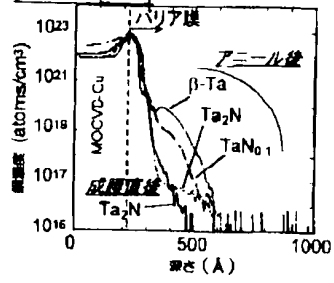
[Drawing 18]



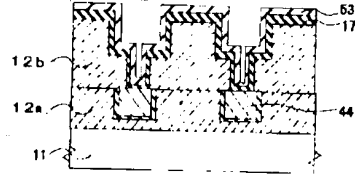
[Drawing 28]



[Drawing 29]

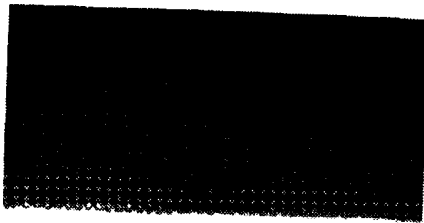


[Drawing 30]

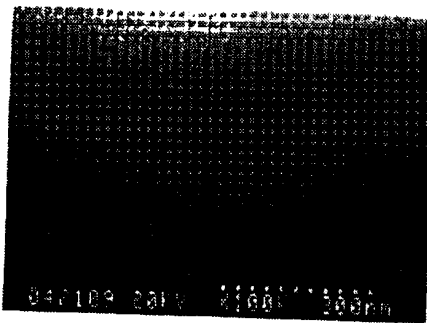


[Drawing 19]

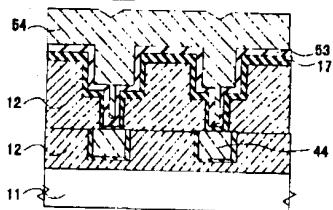
図面代用写真



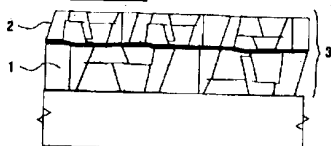
15 ~



[Drawing 31]



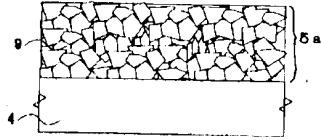
[Drawing 32]



[Drawing 33]

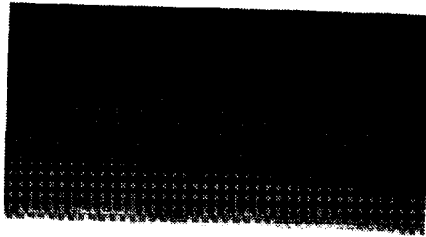


[Drawing 34]

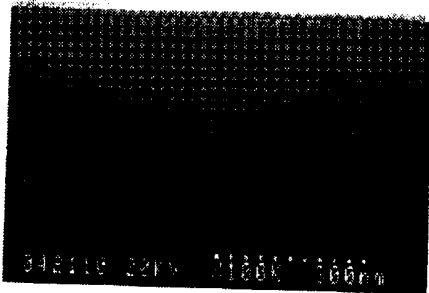


[Drawing 20]

図面代用写真

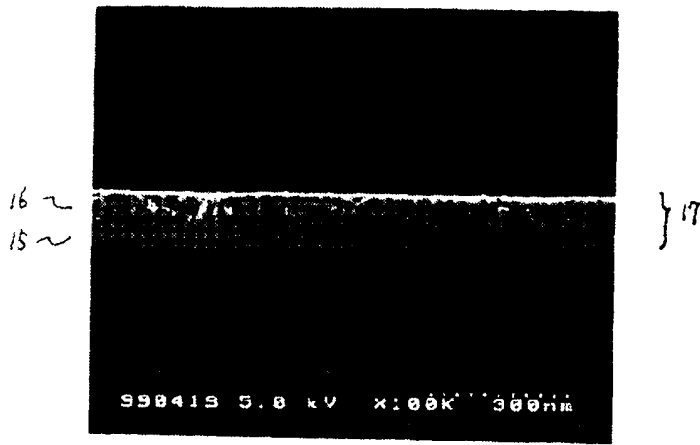


16~



[Drawing 22]

図面代用写真



[Translation done.]